

**KOHÄRENZ-EFFEKTE IN ENDOR-SPEKTREN
ORGANISCHER RADIKALE IN LÖSUNG**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus-Peter Dinse
aus Berlin

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548809_0032

KOHÄRENZ-EFFEKTE IN ENDOR-SPEKTREN

ORGANISCHER RADIKALE IN LÖSUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Physik

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Klaus-Peter Dinse

aus Berlin



1. Gutachter: Prof. Dr. K. Möbius
2. Gutachter: Prof. Dr. T. Törring

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
I. Einleitung	1
II.1. Beschreibung des ENDOR-Experiments	3
2. Phänomenologische Beschreibung des ENDOR-Effekts	5
3. Abschätzung der Größenordnung des ENDOR-Effekts	8
4. Anforderungen an den experimentellen Aufbau	9
III.1. Beschreibung und Diskussion bisher bekannter Apparaturen	15
2. Eigener experimenteller Aufbau	17
2.1. AEG-EPR-Spektrometer 20XT	19
2.2. NMR-Leistungssender	20
2.3. ENDOR-Resonator	22
2.4. ENDOR-Zusatzelektronik	26
3. Probenherstellung	29
IV.1. Grundlagen und Grenzen der FREED'schen Theorie der Kohärenzeffekte in Doppelresonanzexperimenten	30
2.1. Hamilton-Operator des Systems	33
2.2. Bewegungsgleichung der Dichtematrix des Spinsystems	35
2.3. Darstellung in Matrixschreibweise und formale Lösung des Problems	47
2.4. Allgemeine Konstruktionsvorschrift für die Matrizen in den Gleichungen 73, 74	51
2.5. Kohärenzeffekte im Kernspinsystem	55
3.1. Anwendung der Theorie zur Deutung der Kern-Kern-Kohärenzeffekte im ENDOR-Spektrum des Perinaphthenyls (PNT)	58
3.2. Berechnung der Matrizen für den Fall drei äquivalenter Protonen	60

	<u>Seite</u>
3.3. Berechnung der Matrizen für den Fall sechs äquivalenter Protonen	68
V.1. Diskussion der Anpassungsparameter und der Näherungen in der Theorie	78
2. Vergleich berechneter und gemessener ENDOR-Linien des PNT	86
3. Möglichkeiten zur Verallgemeinerung der Theorie	97
VI. Zusammenfassung	99
VII. Literaturverzeichnis	102

I. Einleitung

In mehreren kürzlich erschienenen Arbeiten wurde über erfolgreiche Elektron-Kern-Doppelresonanz-Experimente (Electron Nuclear Double Resonance) an Radikalen in Lösungen berichtet /1-19/. Diese experimentelle Technik dient nicht nur dazu, die zum Teil völlig unaufgelösten Hyperfeinstruktur (HFS)-Spektren organischer Radikale zu vereinfachen und damit eine theoretische Deutung durch Molekülberechnungen überhaupt erst zu ermöglichen, sondern erlaubt es auch, Aufschlüsse über das Relaxationsverhalten der Radikale in Lösung zu erhalten.

Bei einem ENDOR-Experiment ist es erforderlich, sowohl das Mikrowellen- als auch das NMR-Feld so stark einzustrahlen, daß die entsprechenden Übergänge gesättigt werden. Schon bei den ersten Experimenten zeigte sich, daß diese starken, sättigenden Wechselfelder wegen ihrer Kohärenz-Eigenschaften die Linienform der ENDOR-Linien drastisch beeinflussen und so zu Fehldeutungen bei der Auswertung Anlaß geben können.

Daraufhin entwickelte FREED eine eingehende Theorie dieser Kohärenz-Effekte, die bei einem ENDOR-Experiment mit kontinuierlich eingestrahlten Wechselfeldern (steady state) auftreten können /20-22/. Die berechnete Kohärenzaufspaltung von ENDOR-Linien konnte am Coppinger-Radikal in zufriedenstellender Übereinstimmung mit der Theorie nachgewiesen werden /3,33/. Der Nachweis erfolgte jedoch aus apparativen Gründen mit einem gepulsten NMR-Feld, so daß nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, daß Puls-Effekte eine wesentliche Rolle bei der beobachteten Linienaufspaltung spielen /18,23/.

Es war das Ziel der hier beschriebenen Arbeit, ein ENDOR-Spektrometer aufzubauen, mit dem man sowohl in optimaler Weise Spektren von organischen Radikalen in Lösung aufnehmen, als auch im steady-state-Betrieb Kohärenz-Effekte nachweisen kann. Damit

sollte ermöglicht werden, mit einer neuen Methode einige Aspekte der Theorie der Relaxation von Radikalen in Lösung zu prüfen.

In der hier vorliegenden Arbeit werde ich mich darauf beschränken, über den experimentellen Aufbau und über Kohärenzeffekt-Messungen am neutralen Radikal Perinaphthenyl (PNT) zu berichten. Über ENDOR-Messungen an organischen Radikal-Ionen und über die Anwendung des Kohärenzeffekts auf die Zuordnung von HFS-Linien zu bestimmten Molekülpositionen haben wir bereits in einigen Veröffentlichungen berichtet /19, 24, 25/.

Ausgehend von einer einfachen, phänomenologischen Theorie des ENDOR-Effekts werden zunächst die Anforderungen an ein optimales Spektrometer diskutiert und anschließend der gewählte experimentelle Aufbau beschrieben.

Die Deutung der beobachteten Kohärenzeffekte erfolgt auf Grund der Theorie von FREED, die unter besonderer Berücksichtigung der Mehrquantenübergänge im Kernsystem ausführlich beschrieben wird.

II.1. Beschreibung des ENDOR-Experiments

Elektron-Kern-Doppel-Resonanz (ENDOR) ist eine spektroskopische Methode, um Kern-Elektron-Wechselwirkungen zu messen. Das erste erfolgreiche ENDOR-Experiment im Festkörper wurde 1956 von FEHER durchgeführt /26/. Im wesentlichen besteht die ENDOR-Methode darin, daß der Nachweis von NMR-Übergängen mit Hilfe des ungepaarten Elektrons erfolgt. Strahlt man X-Band Mikrowellenfelder ein, so liegt der Empfindlichkeitsgewinn gegenüber der NMR-durch Quantentransformation bei ca. 10^5 . Mit ENDOR konnten Wechselwirkungen mit weit entfernten Kernen im Kristallgitter gemessen werden, die sich mit der EPR aus den inhomogen verbreiterten Linien nicht bestimmen lassen /27/.

1964 berichten HYDE und MAKI über das erste erfolgreiche ENDOR-Experiment an einem neutralen Radikal in Lösung /2/. Obwohl die EPR-Linien von Radikalen in Lösung mit Linienbreiten von ca. 50 mGauss (in günstigen Fällen) um Zehnerpotenzen schmaler als die Festkörperlinien sind, ist es doch häufig nicht möglich, wegen der großen spektralen Linienfichte im EPR-Spektrum eindeutig den Satz von HFS-Kopplungskonstanten zu bestimmen. Im Gegensatz zum ENDOR-Spektrum, für das die Zahl der Linien nur additiv von der Zahl unterschiedlicher Kopplungskonstanten abhängt, geht in die Linienzahl des EPR-Spektrums zusätzlich multiplikativ die Zahl der wechselwirkenden Kerne ein. Da die Breite von ENDOR- und EPR-Spektren praktisch gleich ist, wird auch in den Spektren freier Radikale in Lösung die relative Auflösung drastisch erhöht. Wegen des Gewinns an Information bei der Bestimmung der HFS-Konstanten kann man den unvermeidlichen Empfindlichkeitsverlust bei ENDOR im Vergleich zur EPR in Kauf nehmen.

Zur Erläuterung des ENDOR-Experiments betrachten wir den einfachsten möglichen Fall eines Spinsystems mit $S=I=1/2$. Den magnetfeldabhängigen Anteil des Hamilton-Operators (ohne anisotrope Anteile) kann man dann schreiben:

$$\hbar \hat{H}_0 = g_s \beta_e \hat{B}_0 \cdot \hat{S} + g_e \beta_e a \hat{S} \cdot \hat{I} - \hbar \gamma_i \hat{B}_0 \cdot \hat{I} \quad (1)$$

Für starke Magnetfelder ($g_s \beta_e B_0 \omega_s \gg g_e \beta_e a \approx \hbar \gamma_i B_0$) erhält man die Energie-Eigenwerte in 1. Näherung zu:

$$E = g_s \beta_e B_0 \omega_s - \hbar \gamma_i B_0 \omega_I + g_e \beta_e a \omega_s \omega_I \quad (2)$$

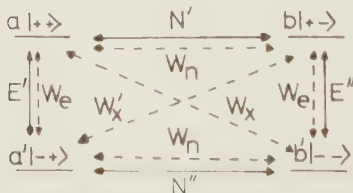
und daraus die Übergangsfrequenzen wegen der Auswahlregeln

$$\Delta m_s = \pm 1; \Delta m_I = 0 \text{ (EPR) bzw. } \Delta m_s = 0; \Delta m_I = \pm 1 \text{ (NMR)}$$

$$\hbar \omega_e = g_s \beta_e B_0 \pm g_e \beta_e a \omega_I \quad \text{und} \quad \hbar \omega_n = \hbar \gamma_i B_0 \pm g_e \beta_e a \omega_s / 2 \quad (3)$$

(Zur Definition der verwendeten Ausdrücke siehe Abschnitt IV.2.1)

In Bild 1 ist das entsprechende 4-Niveau Schema dargestellt. Mögliche NMR- und EPR-Übergänge sind mit N bzw. E bezeichnet. Die entsprechenden Relaxationsraten tragen als Index n bzw. e. Kreuz-Relaxationsraten tragen den Index x. Das stationäre ENDOR-Experiment (beide Wechselfelder werden kontinuierlich eingestrahlt) wird nun so durchgeführt, daß einer der beiden EPR-Übergänge mit so großer Leistung eingestrahlt wird, daß nahezu eine Gleichsetzung der beiden Niveaus a und a' erzwungen wird. Es stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein, in dem die Relaxationsübergangsraten über die Wege $a \rightarrow a'$ und $a \rightarrow b \rightarrow b' \rightarrow a'$ gleich der Nettoabsorptionsrate aus dem Mikrowellen (MW)-Feld wird. Strahlt man nun z. B. zusätzlich einen NMR-Übergang N' ein, so wird die Relaxationsrate über den Weg $a \rightarrow b$ erhöht und die



Die Zustände sind durch $|m_s m_I\rangle$ gekennzeichnet

BILD 1 4-Niveau-Schema $I=S=1/2$

EPR-Absorption nimmt zu. Stellt man also die EPR-Absorption über der NMR-Frequenz dar, so erhält man Spektren, aus denen man wegen

$$h \omega_n = h \gamma_i B_0 \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e a / \quad (4)$$

die HFS-Kopplungskonstante und den Kern-g-Faktor entnehmen kann.

Die Intensität des ENDOR-Effekts soll im folgenden Abschnitt an Hand der entsprechend modifizierten BLOCHschen Gleichungen berechnet werden. Dieses einfache, phänomenologische Bild genügt völlig, um alle für die praktische Durchführung von ENDOR-in-Lösung wesentlichen Faktoren zu diskutieren /18/, und soll daher vor der Beschreibung des experimentellen Aufbaus kurz dargestellt werden.

II.2. Phänomenologische Beschreibung des ENDOR-Effekts

Die 1946 von BLOCH angegebenen Gleichungen, die phänomenologisch die magnetischen Eigenschaften eines Spinsystems im äußeren Magnetfeld beschreiben, geben für Radikale in Lösung in den meisten Fällen die Eigenschaften des Systems selbst quantitativ befriedigend wieder /28/.

In der üblichen Notation /28/ erhält man aus ihnen als Ausdruck für die absorbierte Leistung P:

$$P = -\omega \cdot B_1 \cdot v, \quad (5)$$

wobei v die 'Absorptionskomponente' der stationären Lösung der BLOCHschen Gleichung ist:

$$v = \frac{M_o \gamma B_1 T_2}{1 + T_1^2 \gamma^2 (B_o - B)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (6)$$

Üblicherweise wird die erste Ableitung von P nachgewiesen, so daß die Größe S

$$S = \frac{dv}{dB} = \frac{2 M_o \gamma^3 B_1 T_2^3 (B_o - B)}{[1 + \gamma^2 T_1^2 (B_o - B)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2]^2} \quad (7)$$

das EPR-Signal beschreibt /18/.

Da wir angenommen haben, daß der einzige Effekt des NMR-Feldes darin bestehen soll, zusätzliche Übergänge zwischen den Kern-Niveaus zu induzieren und damit die Gesamtrelaxationsrate für den EPR-Übergang zu erhöhen, d. h. die longitudinale EPR-Relaxationszeit T_{1e} zu verkürzen, kann man sehr einfach die Größe des ENDOR-Signals berechnen. Dazu entwickelt man den Ausdruck S nach der Änderung der EPR-Relaxationszeit $\sqrt{T_{1e}}$. Die Beschreibung von ENDOR als Teilentsättigung eines EPR-Übergangs durch NMR-Übergänge findet in diesem Modell ihre Bestätigung, da bekanntlich der Sättigungsparameter σ proportional zu ΔT_{1e} ist/18,27,29/. Wie wir später sehen werden, erhält man optimale Bedingungen zur Beobachtung von Protonen-ENDOR nur dann, wenn $T_{1e} \gg T_{2e}$ gilt. Es ist daher zulässig, ENDOR nur durch ΔT_{1e} zu beschreiben, ohne die Änderung von T_{2e} zu berücksichtigen. Selbstverständlich führt die Beschränkung auf die Betrachtung allein der Besetzungszahlen der Niveaus dazu, daß alle Kohärenzeffekte (z.B. Linienaufspaltungen) vernachlässigt werden.

Da in unserem Fall $\Delta T_{1e} \ll T_{1e}$ immer erfüllt ist, kann man die Entwicklung von S nach ΔT_{1e} nach dem linearen Glied abbrechen und erhält als ENDOR-Signal:

$$E := \frac{\partial S}{\partial T_{1e}} \quad (8)$$

$$E = S \cdot \frac{(-2) \gamma^2 B_n^2 T_{2e}}{1 + \gamma^2 T_{2e} (B - B_0)^2 + \gamma^2 B_n^2 T_{1e} T_{2e}} \cdot \Delta T_{1e} \quad (9)$$

Betrachtet man das ENDOR-Signal E an den Stellen, wo S maximal ist, d.h. für

$$\gamma^2 T_{2e}^2 (B - B_0)^2 = \frac{1 + \gamma^2 B_n^2 T_{1e} T_{2e}}{3} \quad , \quad (10)$$

so ergibt sich:

$$E(S_{max}) = - \frac{9\sqrt{3}}{16} \cdot \frac{M_0 \gamma^4 B_n^3 T_{2e}^3}{[1 + \gamma^2 B_n^2 T_{1e} T_{2e}]^{5/2}} \cdot \Delta T_{1e} \quad (11)$$

(Dieser Ausdruck ist maximal für $\gamma^2 H_1^2 \cdot T_{1e} \cdot T_{2e} = 3/2$ im Gegensatz zum differenzierten EPR-Signal, das bei $\gamma^2 H_1^2 \cdot T_{1e} \cdot T_{2e} = 1/2$ seinen größten Wert annimmt.)

Die experimentell interessante Größe ist jedoch weniger E selbst, sondern das ENDOR-Signal relativ zur EPR-Signalgröße:

$$F := \frac{E}{S} \quad (12)$$

Für den Fall $\gamma^2 H_1^2 \cdot T_{1e} \cdot T_{2e} = 3/2$ ergibt sich

$$F = - \frac{9}{10} \cdot \frac{\Delta T_{1e}}{T_{1e}} \quad (13)$$

d. h. der beobachtete ENDOR-Effekt ist direkt proportional zu ΔT_{1e} .

Zur weiteren Auswertung dieses Ausdrucks muß ein Modell angenommen werden, für das die Abhängigkeit von ΔT_{1e} vom NMR-Feld berechnet werden kann.

Dieses Problem wird wesentlich vereinfacht, wenn man annehmen kann, daß Kreuz-Relaxation keine Rolle spielt, d. h. daß die Relaxationsraten W_x gegen W_n und W_e vernachlässigt werden können. In guter Übereinstimmung mit der Theorie /20/ zeigen die bisherigen ENDOR-Messungen der Protonen-HFS organischer Radikale in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln, daß tatsächlich unter den für den optimalen ENDOR-Effekt gegebenen Versuchsbedingungen (Radialkonzentration, Temperatur und Viskosität des Lösungsmittels) merkliche Kreuz-Relaxation nicht festzustellen ist.¹⁾

1) ENDOR-Messungen am Nitroxid-Radikal Tanon von HYDE /16/ und eigene Messungen an einem sehr ähnlichen Radikal /25/ zeigen jedoch für den ^{14}N -Kern, daß an solchen Systemen mit sehr großen anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkungs-Tensoren Kreuz-Relaxation eine beträchtliche Rolle spielen kann. Sie äußert sich in drastischen Intensitätsunterschieden für die beiden ENDOR-Linien, die zu einer HFS-Konstante gehören.

II.3. Abschätzung der Größenordnung des ENDOR-Effekts

Zur Berechnung von ΔT_{1e} - und damit des ENDOR-Signals - als Funktion des NMR-Feldes und der Relaxationsraten W_e bzw. W_n behandelt man das 4-Niveau-Schema analog zu einer elektrischen Schaltung. Die Relaxationsraten W entsprechen dabei den elektrischen Leitwerten und man berechnet ΔT_{1e} , indem man die Differenz der Leitwerte für den betrachteten EPR-Übergang für NMR "an" und "aus" bildet. Zur Berechnung wurden folgende, vereinfachende Annahmen getroffen:

- 1) $W_{\bar{x}x} \approx 0$ (entsprechend II.2.)
- 2) die durch das NMR-Feld induzierte Übergangsrate ist groß gegen W_n . (Die induzierte Übergangsrate muß mindestens vergleichbar mit W_n sein, da sich sonst T_{1e} unter dem Einfluß des NMR-Feldes nicht merklich ändert und kein ENDOR-Effekt nachgewiesen werden kann.)

Man erhält dann:

$$W_{a,a'}^{(aus)} = W_e + \frac{1}{1/W_n + 1/W_u + 1/W_e} \quad (14)$$

und

$$W_{a,a'}^{(au)} = W_e + \frac{1}{1/W_n + 1/W_e} \quad (15)$$

Die Rechnung zeigt sofort, daß der ENDOR-Effekt F

$$F \sim \frac{\Delta T_{1e}}{T_{1e}} \sim \frac{W^{(aus)}}{W^{(au)}} - 1 \quad (16)$$

für $W_n = W_e$ maximal wird. F nimmt dann den Wert $-1/9$ an, so daß sich als maximal mögliches ENDOR-Signal

$$F(W_u = W_e) = \frac{1}{10} \quad (17)$$

ergibt. Aus diesen Bedingungen für optimales ENDOR kann man die benötigte NMR-Feldstärke abschätzen, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Ähnliche Betrachtungen zur Abschätzung des ENDOR-Signals lassen sich auch für kompliziertere Niveau-

Schemata durchführen, die die Energieniveaus eines Radikals mit mehreren äquivalenten Kernen beschreiben. Allerdings muß man dann zusätzlich die relative Größe der Relaxationsraten zwischen den unterschiedlichen Niveaus angeben, was die explizite Berechnung der gesamten Relaxationsmatrix des Spinsystems erfordert. Auch diese genauen Rechnungen zeigen jedoch, daß unter der Voraussetzung vernachlässigbarer Kreuz-Relaxation die Größe der relativen ENDOR-Signale nach wie vor bei 10 bis 20 % liegt.

II.4. Anforderungen an den experimentellen Aufbau

Bei der Diskussion der ENDOR-Signale in II.3. hatten wir gesehen, daß ein Optimum an Signal nur erreicht werden kann, wenn die durch das NMR-Feld induzierte Übergangsrate groß gegen - oder zumindest vergleichbar zur - Relaxationsrate W_n zwischen den betreffenden Niveaus ist ("das NMR-Feld schließt den Übergang kurz"). Zusammen mit der zweiten Optimierungsforderung $W_n \approx W_e$ läßt sich nun das erforderliche NMR-Feld - als wichtigste experimentelle neue Größe - für Radikale in Lösung folgendermaßen abschätzen:

Der betreffende EPR-Übergang muß gesättigt werden d. h.

$$W_e \approx \text{induzierte EPR-Übergangsrate} \sim \gamma_e^2 \cdot B_{MW}^2 \cdot T_{2e} ,$$

und entsprechend

$$W_n \approx \text{induzierte NMR-Übergangsrate} \sim \gamma_i^2 \cdot B_{NMR}^2 \cdot T_{2n} .$$

Mit $W_n \approx W_e$ und gleichen Proportionalitätsfaktoren folgt dann:

$$T_{2e} \cdot \gamma_e^2 \cdot B_{MW}^2 \approx \gamma_i^2 \cdot B_{NMR}^2 \cdot T_{2n} . \quad (18)$$

Da das EPR-Sättigungsverhalten der Proben bekannt ist, läßt sich sehr einfach das benötigte NMR-Feld berechnen. Die uns zunächst besonders interessierenden organischen Radikationen in Lösung werden meist mit MW-Leistungen von ca. 1 mW (auf-fallend auf den Resonator) gesättigt. Bei einer Resonatorgüte von ca. 3000 entspricht dies einer MW-Amplitude von 50 mGauss (im rotierenden System) und man benötigt daher NMR-Amplituden

von bis zu 25 Gauss ($\hat{=}$ 100 Gauss_{ss} im Laborsystem) im ungünstigsten Fall, wenn man annimmt, daß $T_{2e}/T_{2n} \approx 0,1 \dots 1$ ist. (Vergl. Abschn. V) Da in vielen Fällen (neutrale Radikale z. B.) die EPR-Sättigungsleistungen sogar noch tiefer liegen, sollten mit einem solchen NMR-Feld erfolgreiche ENDOR-Experimente möglich sein. Insbesondere wird die Situation bezüglich des benötigten NMR-Feldes dadurch begünstigt, daß man oft bis nahe an den Erstarrungspunkt der Lösungsmittel abkühlen muß, um die Bedingung $W_e = W_n$ annähernd erfüllen zu können. Damit wird wegen des zunehmenden T_{1e} die EPR-Sättigungsleistung gegenüber den Zimmertemperaturwerten noch weiter herabgesetzt. (Die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten erfolgt später im Zusammenhang mit der Diskussion der gemessenen Spektren.)

Wie die Experimente von HYDE /3,5/ zeigten, benötigt man zur Erzeugung von NMR-Feldern der genannten Größenordnung HF-Leistungen von etwa 1 kW. Da die nachzuweisenden Signale bei 10^{-8} V liegen, (das entspricht Signalleistungen von ca. 10^{-19} W) ist es offensichtlich notwendig, das ENDOR-Signal durch Effektmodulationen hoch zu kodieren. Es hat sich wohl bei dem hier gewählten Aufbau als auch bei den anderen bisher bekannten Spektrometern gezeigt /3,8/, daß eine zweimalige Kodierung ausreicht. Zur Effektmodulation ²⁾ des ENDOR-Signals bietet sich an:

- 1) das zu entsättigende EPR-Signal wird konventionell durch Magnetfeld-Modulation kodiert,
- 2) das NMR-Feld wird entweder in Amplitude oder Frequenz moduliert.

2) Selbstverständlich sind noch andere Modulationsarten denkbar oder z. T. schon eingesetzt worden. HYDE et al./30/ berichteten z. B. über eine Phasenmodulation der Mikrowellen-Referenzspannung, um bei ENDOR an polykristallinen Proben die Magnetfeldmodulation vermeiden zu können. Die Modulation des statischen Magnetfeldes bei Festkörperproben hat ja bekanntlich den Nachteil, daß durch sie Moleküle mit unterschiedlichen Orientierungen zur EPR- und ENDOR-Absorption beitragen.

Wegen der unterschiedlichen Abhängigkeit der ENDOR- und EPR-Signale von der MW-Feldstärke, wäre es sicher auch möglich, die MW-Leistung zu modulieren und dadurch zwischen EPR und ENDOR zu diskriminieren.

Bei der Beobachtung des stationären ENDOR-Effekts ist natürlich die Wahl der Modulationsfrequenzen von besonderer Bedeutung. Falls man Superhet-Empfang vermeiden will, sollte eine der Frequenzen aus Signal-Rausch-Gründen mindestens bei 1 - 10 kHz liegen /30/. Die zweite Frequenz liegt dann aus technischen Gründen bei 10 - 500 Hz. Die Frage, welcher Effekt mit welcher Frequenz zu modulieren ist, wird durch die physikalischen Eigenschaften des Systems beantwortet. Wie wir gesehen haben, besteht der ENDOR-Effekt im wesentlichen darin, daß das eingestrahlte NMR-Feld den Unterschied in den Besetzungszahl-Differenzen des gesättigten ($a \rightarrow a'$) und des nicht eingestrahlten EPR-Übergangs ($b \rightarrow b'$) verringert. Es muß daher sichergestellt werden, daß durch die Modulation des statischen Feldes nicht schon der nächste Übergang gesättigt wird, bevor der erste wieder im thermischen Gleichgewicht ist. Es ergibt sich also aus der Größe der zu bestimmenden HFS-Konstanten eine obere Grenze für die Modulationsgeschwindigkeit.

Wegen der ENDOR-Linienbreite von ca 100 kHz kann man HFS-Konstanten bis ebenfalls 100 kHz messen. Die Relaxationszeiten T_{1e} liegen für organische Radikale in Lösung bei ca. $10^{-4} - 10^{-6}$ sec, so daß die zulässige Modulationsgeschwindigkeit $\dot{B}$ durch

$$\dot{B} < \frac{25 \text{ m Gauss}}{10^{-5} \text{ sec}} \quad (19)$$

begrenzt wird. Muß man das gesamte EPR-Spektrum übermodulieren, weil es keine Struktur zeigt, so ist der Modulationshub ca. 10 Gauss, und die Modulationsfrequenz wird durch die Bedingung (im ungünstigen Fall)

$$\nu_{MOD} < 500 \text{ Hz} \quad (20)$$

eingeschränkt.

Im Gegensatz dazu ist es wegen der ENDOR-Linienbreite von

ca. 100 kHz anscheinend zulässig, die NMR-Frequenz mit 10 - 20 kHz zu modulieren. Messungen von ALLENDOERFER /18/ zeigten sogar, daß selbst eine 100 kHz FM des NMR-Senders ohne merklichen Einfluß auf die Linienform bleiben kann. Bei dieser Betrachtung muß allerdings beachtet werden, daß die ENDOR-Linienbreite nicht direkt mit der hier entscheidenden Zeitkonstante des Systems T_{1e} verknüpft ist. Da T_{1e} stark temperaturabhängig ist, kann man allgemeingültige Abschätzungen nur sehr schwer treffen. Allerdings erhält man aus den leicht beobachtbaren EPR-Linienbreiten stets eine untere Grenze für T_{1e} . Die Auswertung des Kohärenzeffekts wird später - in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen - zeigen, daß T_{1e}^{-1} unter den speziellen, für ENDOR günstigen Versuchsbedingungen, durchaus in der Größenordnung von 10 kHz liegen kann, so daß auf jeden Fall eine möglichst niedrige Modulationsfrequenz angestrebt werden sollte. ³⁾

Man kann also zusammenfassend folgende Forderungen an ein optimales Flüssigkeits-ENDOR-Spektrometer auführen:

- 1) Homogenes NMR-Feld bis zu 100 Gauss_{ss} am Probenort. Die Feldstärke sollte auf einen einstellbaren Wert geregelt werden können, der während des Frequenzsweeps konstant bleibt. Auf diese Weise ist es möglich, die für jedes Radikal optimale induzierte Übergangsrate im Kernspinsystem einzustellen und sinnvolle Vergleiche von Linienintensitäten im ENDOR-Spektrum durchzuführen.
 - 2) Der Frequenzbereich des NMR-Senders soll mindestens zwischen 5 und 30 MHz liegen, um bei einer Protonen-Resonanzfrequenz von 14 MHz (bei X-Band ENDOR) alle in organischen Radikalen auftretenden Protonen-HFS-Konstanten erfassen zu können. Aller-
-
- 3) Messungen an schwach dotierten Festkörpern bei He-Temperaturen sind mit einem solchen Modulationsschema wegen der manchmal viele Sekunden langen T_{1n} und T_{1e} nicht mehr möglich. Man verzichtet dann entweder ganz auf eine Modulation der NMR /31/ oder man mißt direkt die Änderung von T_{1e} durch Spin-Echos /32, 33/.

dings fallen in diesen Bereich nicht mehr die ENDOR-Frequenzen von ^{39}K , ^{23}Na , ^{14}N , ^{13}C , soweit sie kleine (< 3 Gauss) isotrope HFS-Konstanten haben. In diesen Fällen ist jedoch vermutlich nicht mehr mit ausreichenden Signalen zu rechnen, da in die Übergangsraten das - im Vergleich zum Proton sehr kleine - Kernmoment eingeht. Es ist dann nicht mehr möglich, mit dem verfügbaren NMR-Feld Übergangsraten zu induzieren, die vergleichbar zur reziproken Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1e} des ungepaarten Elektrons sind. Falls jedoch die isotrope Kopplung dieser Kerne, ausgedrückt in MHz ($a \times 2,8 \text{ MHz/Gauss}$), größer als die doppelte NMR-Frequenz des betreffenden, isolierten Kerns bei 3300 Gauss ist, erzeugt das Elektron am Kernort ein Magnetfeld, das vergleichbar oder größer als das NMR-Feld selbst ist (rf-enhancement /16,34/). Unter dieser Voraussetzung fallen die Linien praktisch immer in den Frequenzbereich des Senders. 4)

- 3) Doppelte Kodierung des ENDOR-Signals durch
 - a) Magnetfeldmodulation mit ca. 100 - 300 Hz.
 - b) Frequenzmodulation des NMR-Senders mit 10 - 20 kHz. 5)
- 4) Temperierbarkeit der Proben, um durch Variation von Viskosität und Temperatur der Lösung das Verhältnis W_n/W_e für die Radiokale auf den gewünschten Wert 1 einstellen zu können.

Weitere Punkte ergeben sich aus dem Wunsch, den experimentellen Aufbau so einfach wie möglich zu halten:

-
- 4) ENDOR-Linien bei höheren Frequenzen als 30 MHz erwartet man in einigen Festkörperspektren und für ENDOR an Triplets /35,36,37/. Für den Flüssigkeitsbereich sollte aber der Frequenzbereich nach oben hin ausreichen.
 - 5) Die Vorteile der Frequenz- gegenüber der Amplituden-Modulation werden später an Hand der Einstreuungsprobleme diskutiert.

- 5) Konzeption der Apparatur als Zusatz zu einem kommerziellen EPR-Spektrometer. Kein direkter Eingriff in das Spektrometer und optimale Ausnutzung der darin vorhandenen Einheiten (wie geregeltes Magnetnetzgerät, Klystronnetzgerät mit AFC, Sichtgerät zur Darstellung von Klystron-Mode und Resonator-Absorptionskurve).

Anzustreben sind weiterhin:

- 6) großes nutzbares Probenvolumen
- 7) thermische Stabilität des Spektrometers auch bei Einstrahlen hoher NMR-Leistungen, so daß die einmal fest eingestellte Resonanzbedingung für die EPR während des NMR-Sweeps erhalten bleibt. Bei genügender Stabilität kann dann auf einen field-frequency-lock verzichtet werden.

III.1. Beschreibung und Diskussion bisher bekannter Apparaturen

Bei Beginn der Arbeit (1968) waren erfolgreiche ENDOR-in-Lösung Messungen nur von CEDEREQUIST /1/, sowie von HYDE und MAKI /2,3/ durchgeführt worden. In einem zusammenfassenden Artikel /3/ diskutiert HYDE ausführlich die apparativen Voraussetzungen für ENDOR-Messungen und beschreibt sein Spektrometer. Dieses Spektrometer wird in leicht abgewandelter Form von der Firma VARIAN als kommerzielles Gerät angeboten. Es arbeitet mit Pulsbetrieb des NMR-Senders (10% Pulse mit einer Pulsfolgefrequenz von 6 kHz). Abgesehen davon, daß das NMR-Feld nur maximal 15 Gauss Amplitude (rotierendes System) beträgt und nicht konstant über den Frequenzbereich ist, erfüllt dieses ENDOR-Spektrometer im wesentlichen die in II.4. aufgeführten Punkte 1 - 6.

Einige Nachteile lassen sich aber bei einem gepulsten Spektrometer grundsätzlich nicht vermeiden. Neben der zusätzlich notwendigen Elektronik sind dies:

- 1) Das S/R-Verhältnis wird bei 10%-Pulsen um den Faktor $\sqrt{0,1}$ herabgesetzt, wenn man sich zum Vergleich auf eine gleiche Bandbreite des Empfangskanals eines kontinuierlich arbeitenden Spektrometers bezieht. /3/
- 2) Da die 100% AM des NMR-Feldes beim Pulsbetrieb einer Änderung ΔB_0 des statischen Feldes B_0 äquivalent ist, moduliert man im Takt der Pulsfolgefrequenz das EPR-Signal mit einer zusätzlichen Magnetfeldmodulation. Die NMR-Amplitude selbst ist häufig nicht konstant mit der NMR-Frequenz (B_{NMR}), und es ergeben sich frequenzabhängige Einstreuungen, die natürlich besonders stören, weil eine der beiden Kodierungen mit der Pulsfolgefrequenz erfolgt. Quantitativ ergibt sich folgender Zusammenhang: Da die NMR-Frequenz im MHz-Bereich liegt, folgt der Elektroschin adiabatisch der Resultierenden aus statischem Feld B_0 und NMR-Feld B_{NMR} . Beschreibt man die Felder in einem mit ω_{NMR} um B_0 rotierenden Koordinatensystem, um die EPR-Resonanzbedingung zu bestimmen, so ergibt sich als effektives Feld

$$|B_{eff}| = [B_0^2 + B_{NMR}^2]^{1/2} \approx B_0 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{B_{NMR}}{B_0} \right)^2 \right], \quad (21)$$

und das Zusatz-Modulationsfeld (in B_0 -Richtung) ist:

$$\Delta B_0 \approx \frac{\Delta B_{NMR} \cdot B_{NMR}}{B_0}. \quad (22)$$

Bei einem Pulsbetrieb ergibt sich für den angestrebten Wert $B_{NMR} \approx 35$ Gauss eine Zusatzfeldmodulation von bis zu 0,3 Gauss. 6, 7)

Mitte 1966 berichtete MAKI /8/ über ENDOR-Experimente mit einem kontinuierlich arbeitenden Spektrometer. Das angegebene Modulationsschema (20 kHz FM des NMR-Senders, 280 Hz Feldmodulation) entspricht völlig dem in II.4. diskutierten Modell. MAKI verwendet einen Resonator HYDEscher Bauart (allerdings mit wassergekühlten Deckelplatten) und erzeugt das NMR-Feld mit einem 200 Watt breitbandverstärker, der einen Parallelkreis ansteuert. Die Spule dieses Kreises umgibt den MW-Resonator und erzeugt am Probenort ein maximales Feld von ca. 5 Gauss (rot. System). Dieser überraschend geringe Wert erklärt sich daraus, daß der Aufbau HF-mäßig nicht optimal ist: der Ausgangswiderstand des Verstärkers (90Ω) bedämpft den Parallelkreis und setzt dessen Güte und damit die Stromüberhöhung im Kreis herab. Das erreichte NMR-Feld genügt jedoch, um eine Vielzahl von neutralen Radikalen in Lösung zu spektroskopieren /8,11,17,18/. Vor kurzer Zeit veröffentlichte ALLENDOERFER Ergebnisse von ENDOR-Messungen an ebenfalls neutralen Radikalen mit einer Apparatur, die bis auf die Modulationsfrequenzen (100 kHz FM, 40 Hz Feldmodulation) dem

-
- 6) Im weiterentwickelten VARIAN-Spektrometer versucht man, diese Feldmodulation durch ein gepulstes Zusatzfeld entgegengesetzter Richtung zu kompensieren.
 - 7) In Festkörper-ENDOR-Spektrometern spielt dieser Effekt keine große Rolle, da die verwendeten NMR-Felder nur in der Größenordnung von 1 Gauss liegen, und das Zusatzfeld damit nur ca. 1 mGauss beträgt.

Aufbau von MAKI entspricht /18,38,39/. Da hierbei eine Modulationsfrequenz vergleichbar mit der ENDOR-Linienbreite ist, beobachtete ALLENDOERFER erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit der Linienform von der Phaseneinstellung am Lock-In. Wenn der Modulationshub auf weniger als 25% Linienbreite reduziert wurde, konnte er jedoch Linien ohne störende Satelliten registrieren /39/.

Das ENDOR-Spektrometer von CEDEREQUIST /1/ war in seinem Aufbau ganz auf die Messungen an den Metall/Ammoniak-Lösungen zugeschnitten. Es erzeugte NMR-Felder von ca. 1 Gauss (Labor-System) und verwendete Modulationsfrequenzen, die auf die extrem schmalen ENDOR-Linien von 20 Hz angepaßt waren.

III.2. Eigener experimenteller Aufbau

Der eigene experimentelle Aufbau weicht von dem von MAKI beschriebenen in der Ausführung des NMR-Senders und des MW-Resonators ab. Die wichtigen Verbesserungen, die mit dieser Konstruktion gegenüber den bisher bekannten Spektrometern erreicht wurden, sind:

1) Größeres und über den Frequenzbereich konstantes NMR-Feld von 35 Gauss Amplitude (rot. System),

2) Hohe thermische Stabilität des Gesamtspektrometers.

Zugunsten der Erzeugung eines großen NMR-Feldes wurde als Nachteil in Kauf genommen, daß die lichte Weite des Resonatorschlots nur 8,5 mm beträgt. Bei der uns besonders interessierenden Untersuchung von Ionen-Radikalen in (notwendigerweise) solvatisierenden Lösungsmitteln ist dies jedoch kein gravierender Nachteil, da der maximale Probendurchmesser fast immer durch die MW-Verluste im Resonator und nicht durch den Resonatorschlot beschränkt wird. Bild 2 zeigt die Blockschaltung des Spektrometers und das Zusammenwirken der Baugruppen:

1) EPR-Spektrometer

2) NMR-Leistungssender

3) ENDOR-Resonator

4) Zusatz-Elektronik

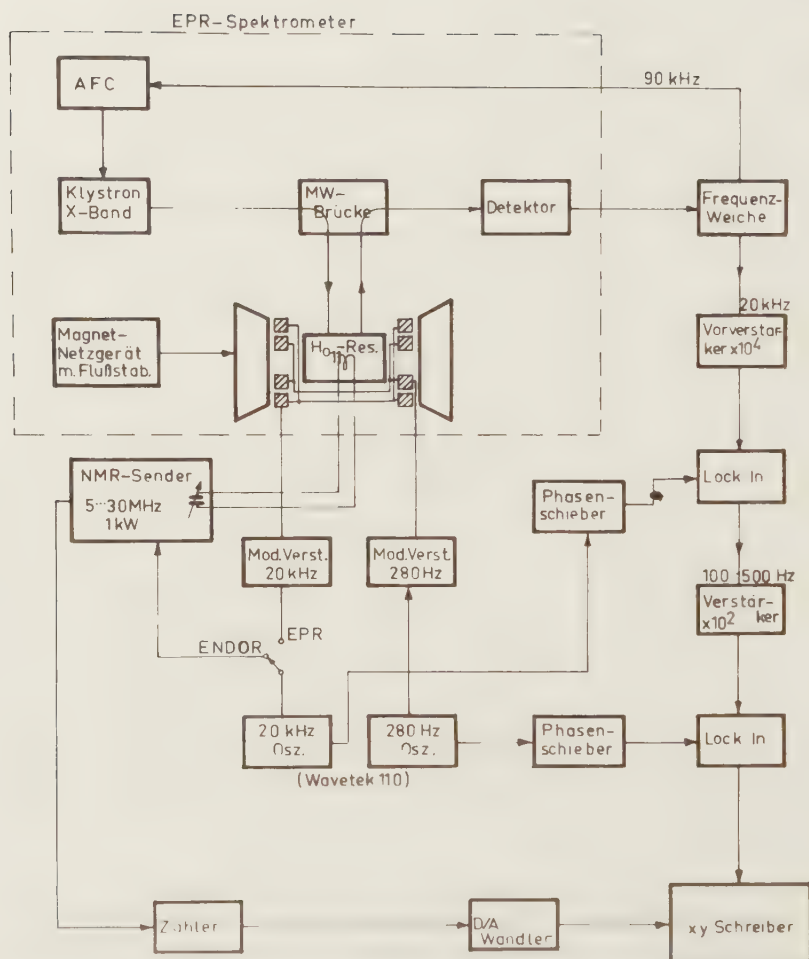


BILD 2 Blockschaltbild
ENDOR-Spektrometer

Das Spektrometer wurde so aufgebaut, daß keine Änderungen in den Funktionen des kommerziellen AEG-Geräts erforderlich wurden. Der 100 kHz Empfangskanal des EPR-Spektrometers bleibt jedoch ungenutzt, und wurde durch einen zweifach dekodierenden Verstärkerkanal ersetzt. Die Funktion des ENDOR-Spektrometers wird im folgenden durch die Beschreibung der Einzelgruppen erläutert.

III.2.1. AEG-EPR-Spektrometer 20XT

Zum Aufbau der Apparatur wurde ein serienmäßiges EPR-Spektrometer verwendet. Schon sehr bald zeigte sich, daß der Betrieb des NMR-Senders in unmittelbarer Nähe alle Regelkreise empfindlich störte. Vom EPR-Spektrometer werden das flußstabilisierte Magnetnetzgerät und das Klystronnetzgerät mit 90 kHz-AFC benutzt. Beide Baugruppen mußten sorgfältig HF-mäßig abgeblockt werden. Zusätzlich zu diesen Maßnahmen erwies es sich als erforderlich, das Klystron direkt an den Elektroden abzublocken. Die Einstreuungen auf das Klystron waren besonders unangenehm, weil sich jede Frequenzänderung des Klystrons in Rauschspitzen bemerkbar machte. Besonders effektiv in der (höchst unerwünschten) Klystron-Frequenzmodulation waren wechselnde HF-Amplituden. Restliche Amplituden-Modulation des NMR-Senders, die mit der FM des Senders (zur Kodierung des ENDOR-Signals) korreliert ist, kann sich in einer starken Null-Linien-Drift bemerkbar machen und ENDOR-Linien vortäuschen.

Nachdem die Einstreuungen beseitigt waren, war die Kurz- und Langzeitstabilität des Magnetfeldes und der Klystronfrequenz (angebunden auf den temperierten Resonator) besser als 10^5 , so daß es möglich war, ENDOR von aufgelösten EPR-HFS-Komponenten zu messen.

Die Mikrowellenbrücke ist konventionell aufgebaut. Das serienmäßige Klystron 6975 (Valvo, 40 mW) reichte bis jetzt immer zur Sättigung der EPR-Übergänge aus. Die Sättigungsleistungen lagen bei 1mW, so daß ein Bucking-Zweig /40/ zur Detektorvorbelastung

nicht erforderlich war.

III.2.2. NMR-Leistungssender

Der NMR-Sender wurde von der Firma Glonner-Elektronik, München, auf Grund unserer detaillierten Spezifikationen gebaut. Der Sender besteht aus einem 19"-Schrank, der die Spannungsversorgung und der Steuersender enthält, und einem kleineren Gehäuse mit dem Treiber und der Endstufe. Dieses Gehäuse mit dem daran befestigten MW-Resonator kann leicht an bzw. zwischen die Polschuhe des Magneten gefahren werden.

Der Sender arbeitet im Bereich von 5-30 MHz, der in drei Teilbereiche (5-13, 13-22, 22-30 MHz) unterteilt ist. Die maximale Dauerstrich-Ausgangsleistung beträgt ca. 1000 W. Der erreichbare Kreisstrom im Endkreis (und damit in der Spule im MW-Resonator) liegt bei $45 A_{\text{eff}}$, was einem NMR-Feld von etwa 35 Gauss im rotierendem System entspricht. Der Kreisstrom ist zwischen 5 und $45 A_{\text{eff}}$ kontinuierlich einstellbar und wird auf ± 1 dB während des Frequenz-Sweeps konstant gehalten.

Der Sender wurde so konzipiert, daß die Endröhre direkt auf den Kreis arbeitet, der aus der NMR-Spule im MW-Resonator und einem Vakuum-Drehkondensator gebildet wird. Der Resonanzwiderstand dieses Parallelkreises entspricht im mittleren Frequenzbereich recht genau dem Innenwiderstand der Endröhre, so daß (ohne Transformation) optimale Leistungsanpassung erreicht wird. In diesem Frequenzbereich liegt daher die Input-Leistung der Endstufe nur bei etwa 600 W für maximalen Strom. ⁸⁾

8) Sowohl zu tieferen als auch zu höheren Frequenzen hin steigt bei konstantem Strom die Input-Leistung an: Bei konstanter Kreisgüte steigt der Leistungsbedarf proportional mit der Frequenz, bei tieferen Frequenzen ist die Endröhre zunehmend fehlangepaßt ($R_{\text{Kreis}} (5\text{MHz}) \approx 500 \Omega$, $R_i (\text{Endröhre}) \approx 2 \text{ K}\Omega$).

Der Sender sweepst automatisch mit einstellbarer Geschwindigkeit über den eingestellten Bereich. Der Hauptoszillator im Steuersender ist motorabgestimmt. Seine Frequenz kann mit 1-20 kHz/sec verändert werden. Eine Servosteuerung führt die End- und Treiberkreis-Kondensatoren auf die momentane Frequenz des Senders nach.

Zur Regelung des HF-Stroms auf einen festen, einstellbaren Wert wird in einer Regelschaltung ein konstanter Teil des Kreisstroms gleichgerichtet und mit einer Sollgröße verglichen. Die Regelschaltung wirkt auf die Anodenspannung der Treiber- und auf die Schirmgitterspannung der End-Röhre und regelt so die HF-Ausgangsleistung auf einen für den eingestellten Strom erforderlichen Wert.

Da der Endkreis eine recht hohe Güte von ca. 40 hat und das Signal des Steuersenders mit einem Hub von ca. ± 50 kHz frequenzmoduliert wird, entsteht an den Flanken des Endkreises bei nicht exakter Einstellung der Resonanzfrequenz eine Amplitudenmodulation mit der (FM)-Modulationsfrequenz des NMR-Senders. Alle Einstreuungen auf den Verstärker und alle Änderungen des Signals am Detektor, die mit dieser Frequenz kodiert sind, können von dem ersten Lock-In nicht von echten ENDOR-Signalen unterschieden werden und führen zu frequenzabhängigen Nulllinienschwankungen. ⁹⁾

Die ursprüngliche Version des Senders führte den Endkreis ¹⁰⁾ auf die Resonanzfrequenz nach, indem die Phasen der HF-Spannungen

9) Eine AM von 5% bei $B_{NMR} = 35$ Gauss entspricht nach Gl. (22) einer zusätzlichen Feldmodulation von 1mGauss. Da es manchmal - wie in dieser Arbeit - notwendig ist, ENDOR-Spektren von aufgelösten HFS-Komponenten zu messen, ergeben solche Zusatzmodulationen bei EPR-Linienbreiten von 50 mGauss schon einen dem ENDOR-Signal vergleichbaren Effekt.

10) Gleichlaufprobleme zwischen Treiber- und Endkreis, deren Vakuumdrehkondensatoren starr miteinander gekoppelt sind, wurden dadurch gelöst, daß der Treiberkreis stark bedämpft wurde ($Q \approx 5$).

an Gitter und Anode der Endröhre verglichen und auf $\Delta\varphi=180^\circ$ geregelt wurde. Diese Regelung erwies sich als nicht ausreichend genau und zudem als frequenzabhängig in ihren Abweichungen. Die Schaltung wurde daher so abgeändert, daß direkt auf verschwindende Amplitudenmodulation auf der FM-Modulationsfrequenz (und daher auf verschwindende Störeffekte) geregelt wird. (Entsprechend der Klystron-AFC-Schaltung wird der Endkreis auf die Senderfrequenz "angebunden"./41/) Durch diese Maßnahme wurden auch die Einstreuungen auf das EPR-Spektrometer drastisch reduziert.

III.2.3. ENDOR-Resonator

Da ENDOR an Festkörpern schon eine recht "alte" experimentelle Technik ist, sind in der Literatur schon einige unterschiedliche ENDOR-Resonatoren beschrieben worden / Referenzen z.B. in 3,33,41,42,43,40 /. Flüssigkeits-ENDOR-Spektrometer haben jedoch wegen der großen benötigten NMR-Felder gemeinsam, daß die felderzeugende Spule Teil eines abgestimmten Kreises ist, um die Stromüberhöhung im Parallelkreis ausnutzen zu können.

In dem hier verwendeten H_{011} -Zylinderresonator dient zur NMR-Felderzeugung eine innenliegende Doppelschleife in abgewandelter Helmholtzanordnung, wie sie von SEIDEL beschrieben wurde/27, 33/. Die Vorteile einer Innenspule liegen auf der Hand: je kleiner das von der NMR-Spule (und damit das von der wesentlichen Kreisinduktivität) umschlossene Volumen ist, desto größer wird - bei gleicher HF-Leistung - das Feld am Probenort. (Es wird dabei vorausgesetzt, daß das Verhältnis von Wirkwiderstand und Spuleninduktivität annähernd konstant ist.) Als Nachteil muß dafür in Kauf genommen werden, daß i. a. die Spule im Resonator auch bei sorgfältigem Aufbau die MW-Güte herabsetzt. Bei kritischer Kopplung wurde in unserem Fall die Güte von 9000 auf 3500 reduziert. Dieser Nachteil wiegt aber nicht allzu schwer, da man im Bereich der EPR-Sättigung nachweist und die Empfindlichkeit daher nur noch mit $Q^{1/2}$ anwächst.

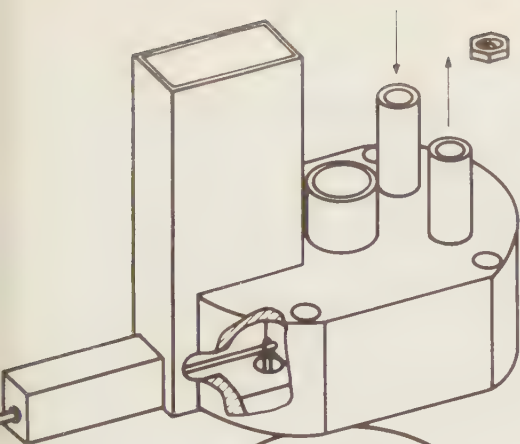


BILD 3

ENDOR-Resonator

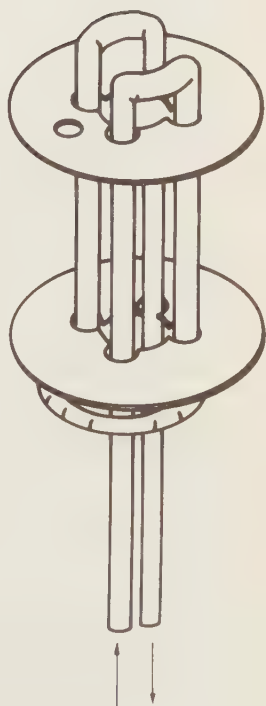
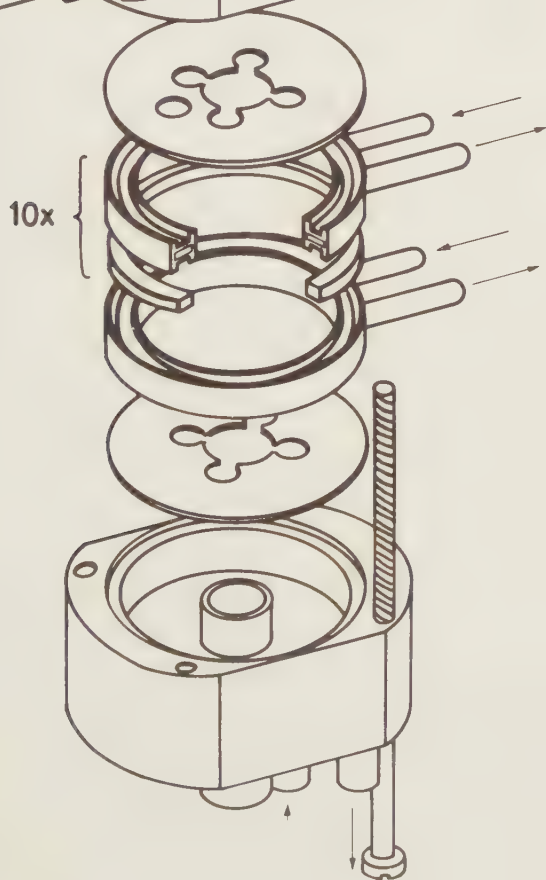


Bild 3 zeigt den Aufbau des Resonators. Seine wesentlichen Eigenschaften lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Zylinderkörper und Deckel des H_{011} -Resonators sowie die NMR-Spule sind wassergekühlt. Die Resonanzfrequenz liegt bei 9,5 GHz.
- 2) Innenspule mit 2 Windungen in modifizierter Helmholtzanordnung nach SEIDEL.
- 3) Der Zylinderkörper des Resonators besteht aus 10 isolierten, einzeln gekühlten Ringen. Dieser Aufbau läßt Feldmodulation von außen bis über 100 kHz zu.
- 4) Variable MW-Ankopplung durch radial verschiebbare Koppelschleife.
- 5) Lichte Weite des Resonatorschlots 8,5 mm.
- 6) Das "Loaded Q" des Resonators liegt bei 3500.

Wie Bild 3 zeigt, besteht der eigentliche MW-Resonator aus 10 konzentrischen Ringen (Querschnitt 3,9 x 3,5 mm) aus versilbertem Messing und zwei dünnen Deckelplatten. Die Ringe werden durch Teflon-Abstandsringe zentriert und voneinander isoliert. Der lichte Abstand zwischen 2 Ringen beträgt 0,4 mm. Daher wird das Modulationsfeld (das durch Spulen auf den Polplatten des Magneten erzeugt wird) im Resonator selbst bei 125 kHz erst um 5 % geschwächt. Alle Messingringe sind hohl und tragen Anschlußstutzen für die Wasserkühlung. In den Deckelplatten sind Bohrungen für die NMR-Spulendurchführungen und das Resonator-Koppelloch. Der Resonator wird schließlich von zwei - ebenfalls gekühlten - Messingkörpern zusammengehalten, die auch die Teile der NMR-Spule umschließen, die über die Deckelplatten hinausragen.

Die NMR-Spule wurde aus einer 2,5 mm Kupferkapillare gebogen, die eine innere lichte Weite von 1,5 mm hat. Sie wurde versilbert und mit einem Teflonschlauch überzogen. Nur so ließ sich die notwendige Isolation der Spule gegen den aus Abschirmgründen geerdeten Resonator erreichen. (Die maximale HF-Spannung

Spule/Resonator liegt bei 5 kV_{ss} .) Die Spule wird mit einem eigenen Kühlkreislauf gekühlt. Die Durchflussrate an destilliertem Wasser beträgt ca. $1,5 \text{ cm}^3/\text{sec}$. Die kühlkreislaufmäßig parallel geschalteten Resonatorringe werden mit den Deckelteilen in Reihe geschaltet und von etwa $10 \text{ cm}^3/\text{sec}$ durchströmt. Die Kühlung ist dabei so effektiv, daß sich die Resonatoreigenfrequenz bei Einschalten des Senders mit Vollast nur um ca. $0,5 \text{ MHz}$ ändert. Nach wenigen Minuten ist die Resonatorfrequenz jedoch wieder auf 10^6 stabil. Diese Drift spielt nur dann überhaupt eine Rolle, wenn ENDOR von aufgelösten HFS-Linien gemessen wird. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, Resonator und Spule auf eine Temperatur leicht oberhalb der Zimmertemperatur zu temperieren.¹¹⁾ Die Bildung von Kondenswasser an Teilen des Resonators wird dadurch verhindert.

Der mechanische Aufbau wurde so gewählt, daß der Resonator fest mit der Senderendstufe verbunden ist. Die aus dem Resonator ragenden Spulenenden werden an eine starre, sehr massive Bandleitung festgeklemmt. Der Abstand Spule / Endkreiskondensator beträgt nur etwa 20 cm . Die Gesamt-Induktivität liegt bei 350 mHy , wozu die Spule selbst ca. 250 mHy beiträgt. Die HF-Kreisgüte liegt bei 45 . Sie wird durch den Einbau der Spule in den Resonator nur um ca. 10% herabgesetzt.

Wie schon in Abschnitt III.2.2. erwähnt wurde, ist es möglich, mit diesem Resonatoraufbau NMR-Felder bis zu 35 Gauss (Amplitude, rot. System) zu erzeugen. Die Felder wurden auf folgende Weise gemessen:

- 1) Mit einer Stromzange (Tektronix P 6019) wurde der HF-Strom bis 15 A_{ss} direkt gemessen und aus den geometrischen Daten der Spule das NMR-Feld berechnet.
- 2) Die HF-Spannung über den Enden der NMR-Spule wurde mit einem HF-Oszillografen (Tektronix 581A) und 1:100 Tastkopf (Tektronix P 6009) gemessen. Den Strom - und damit das Feld - kann man aus der Spulenimpedanz berechnen und mit den direkt gemessenen

11) Ultra-Thermostat N, Firma Haake, Berlin

Stromwerten vergleichen. Die Abweichungen voneinander waren kleiner als 10 %. Zur Messung höherer Ströme (bis 150 A_{ss}) konnte nur für die 2. Methode verwendet werden.

- 3) An schmalen aufgelösten HFS-Komponenten z. B. vom Perinaphthenyl haben wir die Verschiebung der Resonanzfeldstärke durch das NMR-Feld gemessen und dieses daraus berechnet (vergl. Gl. (21)).

Die nach allen drei Methoden gewonnenen Feldwerte stimmten innerhalb von 10 % mit der von der Firma Glonner angegebenen Eichung überein.

Die angegebenen berechneten Feldwerte beziehen sich auf die Symmetrieachse des Resonators. Die gewählte Anordnung der vier Stäbe der HF-Spule im Resonator sichert jedoch eine recht homogene Feldverteilung in der x-Richtung senkrecht zum statischen Magnetfeld. In einer Fläche mit dem für Proben maximal möglichen Radius von 4 mm ändert sich diese Feldstärke nur um 15 %. Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Komponenten des HF-Feldes parallel zum statischen Feld nur für die Resonatorachse kompensiert sind. Diese Komponenten modulieren dann die EPR-Resonanzbedingung, was dazu führen kann, daß man evtl. die EPR-Übergänge nicht mehr selektiv sättigen kann (s. II.4.). Solche störenden Effekte konnten bisher jedoch noch nicht beobachtet werden. Da die HF-Spule aus vier parallelen Stäben besteht, die durch zwei leitende Platten begrenzt werden, ist das Feld in Richtung der Resonatorachse völlig konstant. Dies sieht man dadurch, daß man sich die vier Stäbe durch Spiegelung an den Resonatordeckeln fortgesetzt denkt.

III.2.4. ENDOR-Zusatzelektronik

Die Darstellung der ENDOR-Signale erfolgt mit einem xy-Schreiber (hp 7004A). Die x-Achse des Schreibers wird von dem NMR-Zähler (hp 5245M) in Verbindung mit einem D/A-Wandler (hp 581A) angesteuert. Diese Anordnung erlaubt eine frequenzlineare Darstellung

der ENDOR-Spektren. Der Frequenzmaßstab läßt sich leicht eichen und ist auf mindestens 1 % reduzierbar. Mit Hilfe der Verstärkereinschübe des Schreibers läßt sich jede gewünschte Spreizung der Frequenzskala einstellen. Messungen der ENDOR-Resonanzfrequenzen sind ohne besonderen Aufwand auf ± 10 kHz möglich.¹²⁾ Die y-Achse des Schreibers wird durch den eigentlichen Empfangskanal gesteuert. Er besteht aus der Frequenzweiche, zwei Verstärkern und zwei phasenempfindlichen Gleichrichtern. Bei dem hier gewählten Modulationsschema (20 kHz FM des NMR-Senders, 280 Hz Feldmodulation) entstehen ENDOR-Signale am MW-Detektor mit 20 kHz $\pm$ 280 Hz. Neben den meist schwachen ENDOR-Signalen steht am Verstärkereingang noch ein starkes EPR-Signal, das durch die niederfrequente Feldmodulation erzeugt wird. Die Frequenzweiche trennt aus dem Signalgemisch am Detektor resonanzhaft das 90 kHz-AFC-Signal ab und führt es dem EPR-Spektrometer zu. Damit die Übersteuerung des $\times 10^4$ -Verstärkers durch das NF-EPR-Signal vermieden wird, ist der erste Verstärker (mit $Q \approx 20$) auf 20 kHz abgestimmt. Nach der Demodulation im ersten Lock-In mit der 20 kHz Referenzspannung, steht am Eingang des zweiten Verstärkers noch das ENDOR-Signal mit 280 Hz. Entsprechend dieser Frequenz wird die Zeitkonstante des Lock-In eingestellt.

Am Eingang des zweiten Verstärkers stehen noch zusätzlich meist sehr niederfrequente Signale, die durch relativ langsame Schwankungen der HF-Amplitude verursacht werden. Diese Einstreuungen werden dann durch die zu tiefen Frequenzen mit 18 dB/Oktave ab-

12) Diese Meßunsicherheit wird hauptsächlich dadurch verursacht, daß der Frequenzsweep des NMR-Senders nicht streng monoton erfolgt. Sprünge um einige kHz sind (je nach Sweepgeschwindigkeit) möglich. Statisches Einmessen der Linienpositionen sollte dagegen auf ± 5 kHz bei ausreichendem S/N-Verhältnis möglich sein. Bei den hier untersuchten Kohärenzeffekten spielte jedoch nur die Linienform und nicht die absolute Lage der Linien eine Rolle.

fallenden Verstärkungseingang des zweiten Verstärkers relativ zum ENDOR-Signal geschwächt und dann im zweiten Lock-In (Referenzspannung 280 Hz) weitgehend unterdrückt.

Es soll nun noch kurz diskutiert werden, wie man mit dem vorgegebenen Modulationsschema optimale ENDOR-Signale erhält.

Es ist klar, daß der Hub der Frequenzmodulation des NMR-Senders so gewählt wird, daß die ENDOR-Linie ausmoduliert wird. Nur bei erhöhter Anforderung an die Auflösung wird man den Hub entsprechend reduzieren.

Bei der Wahl des optimalen Feldmodulationshubs laufen die Überlegungen etwas anders. Da wegen des kleinen gyromagnetischen Verhältnisses $\gamma_K \approx 4,3$ kHz/Gauss der Protonen auch bei einem Feldhub von 10 Gauss die ENDOR-Linienbreite noch nicht beeinflusst wird, wählt man den Hub so, daß man vom Maximum der EPR-Absorption bis zum Rand des EPR-Spektrums moduliert. Das bedeutet aber, daß am besten das statische Feld auf das Maximum des differenzierten EPR-Signals eingestellt wird. Diese Einstellung kann man dadurch prüfen, daß zusätzlich mit 20 kHz eine zweite Feldmodulation eingeschaltet wird. Es ist leicht einzusehen, daß in diesem Fall die 2. Ableitung der EPR-registriert wird. Der Hub der NF-Feldmodulation und die Phaseneinstellung des zweiten Lock-In wird durch die Kontrolle der EPR-Signalgröße optimiert. Durch Aufsuchen des Nulldurchgangs der 2. Ableitung kann man den Punkt optimalen ENDOR-Signals aufsuchen.

Diese Einstellung bietet gleichzeitig den Vorteil geringster Einstreuungen: Evtl. verbleibende Reste an AM des NMR-Senders, die einer zweiten Feldmodulation äquivalent sind, haben an diesem Punkt den geringsten Effekt.

Alle Eigenbauteile des ENDOR-Zusatzes (Verstärkerkanal, Phasenschieber und Modulationsverstärker) wurden in ESONE-Einschüben aufgebaut. Es erwies sich als notwendig, die Modulationsverstärker in einen getrennten Überrahmen einzubauen, um direkte Verkopplungen über das Netzteil auszuschließen.

III.3. Probenherstellung

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurde als Lösungsmittel der flüssige Kristall Licristal^{*)} - Phase IV - verwendet. Dieses Lösungsmittel wurde nicht wegen seiner im Magnetfeld orientierbaren flüssig-kristallinen Phase ausgewählt, sondern weil sich zeigte, daß bei Zimmertemperatur überraschend große relative EMDOR-Signale erhält. Durch den Wegfall der sonst erforderlichen Temperierung konnten größere Probenvolumina verwendet werden. Die Lösungen wurden am Pumpstand sorgfältig entgast und unter Vakuum (besser als 10^{-5} Torr) abgeschmolzen. Da die Lösungen die MW-Güte des Resonators nur wenig beeinflussten, konnten Probenröhrchen bis 8 mm verwendet werden. Der flüssige Kristall (Firma MERCK, Darmstadt) wurde ohne weitere Reinigung benutzt. Ausgangssubstanz für die Erezugung des Perinaphthenyl-Radikals (PNT) war das Chloro-Cyclopropano-Acenaphtylen, das in der Hitze unter Chlor-Abspaltung PNT bildet. Die Ausgangssubstanz wurde freundlicherweise von Herrn Prof. H. Kurreck (Inst. für org. Chemie, FUB) zu Verfügung gestellt.

Die Radikale in den abgeschmolzenen Proben waren über Monate stabil. Bild 4 zeigt die Strukturformeln der Ausgangssubstanz und des PNT.

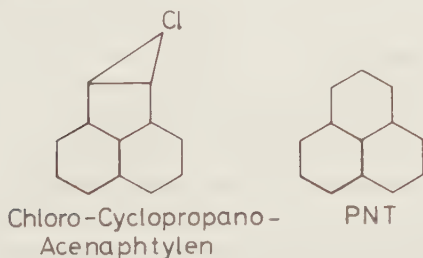


BILD 4 Strukturformeln von Radikal und
Ausgangssubstanz

*) p-Methoxy-p'-n-butyl-azoxybenzol /92/

IV.1. Grundlagen und Grenzen der FREEDschen Theorie der Kohärenzeffekte in Doppelresonanz-Experimenten

Wie schon in Abschnitt II.2. dargestellt wurde, kann man wesentliche Eigenschaften des ENDOR-Effekts unter der Annahme verstehen, daß gesättigte EPR-Linien unter dem Einfluß eines NMR-Feldes teilweise entsättigt werden. Diese Betrachtung beschränkt sich jedoch darauf, Änderungen in den Besetzungszahlen der Niveaus auf Grund des zusätzlich eingestrahnten NMR-Feldes zu berechnen.

Benutzt man zur Beschreibung des Gesamtsystems den Dichtematrixformalismus, so bedeutet das beschriebene Verfahren eine Einschränkung der Betrachtung auf die Diagonalelemente der Dichtematrix σ , die die Besetzung der Niveaus beschreiben.

Nun ist bekannt /97/, daß die über die Probe kohärenten Wechselfelder stationäre Nebendiagonalelemente von σ erzeugen. Diese Matrixelemente oszillieren mit den Frequenzen ω der eingestrahnten Felder, und ermöglichen überhaupt erst den Nachweis von magnetischer Resonanzabsorption wegen der dann nicht verschwindenden makroskopischen Quermagnetisierung.

Werden mehrere Wechselfelder mit unterschiedlichen Frequenzen $\omega_1, \omega_2 \dots$ eingestrahlt, so existieren auch nicht verschwindende Matrixelemente von σ , die mit den Kombinationsfrequenzen von $\omega_1, \omega_2, \dots$ oszillieren, und induzierten Mehrquantenübergängen entsprechen. Sie verkoppeln die einfachen Übergänge $\omega_1, \omega_2 \dots$ miteinander. Im Folgenden werden Experimente beschrieben, in denen das NMR-Feld (ω_n) innerhalb der äquidistanten Energieniveaus einer Gruppe äquivalenter Protonen zusätzliche Übergänge mit $2\omega_n, 3\omega_n \dots$ induziert. Da die Linienbreiten dieser Übergänge sich von den Linienbreiten der Einquantenübergänge unterscheiden können, und da weiterhin der Einfluß der Ein- und Mehrquantenübergänge auf die Entsättigung eines EPR-Übergangs (aus Gründen der Symmetrie des Niveau-Schemas) verschieden sein kann, kann man erwarten, daß die ENDOR-Linien den Einfluß starker NMR- und MW-Felder in Linienformeffekten (wie Verbreiterung oder sogar Aufspaltung) widerspiegeln.

Eine eingehende theoretische Beschreibung des Effekts setzt also zunächst ein genaues Verständnis der Theorie der Sättigung der EPR-Spektren von Radikallösungen ohne und mit NMR-Feld voraus. Über dieses Gebiet ist eine Fülle - auch experimenteller - Arbeiten erschienen /20-22, 28, 44-72/. Der erste Versuch der Beschreibung von Linienbreiten in magnetischer Resonanz wurde von BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND /56/ unternommen, jedoch zeigten schon frühe Untersuchungen an Radikallösungen /57/, daß der vorgeschlagene Ansatz nicht genügend allgemein war, um auch das Sättigungsverhalten von EPR-Spektren zu deuten. KUBO, TOMITA /46/ und später KIVELSON /47/ entwickelten eine allgemeine Theorie über Sättigungsverhalten und Linienbreiten, die sich gut bewährt hat, und mit der man die unterschiedlichsten Relaxations-Wechselwirkungen berücksichtigen kann. (Für Radikale in Lösung sind dies z. B. anisotrope Elektron-Zeeman-WW, Anisotropie der HFS, Spin-Rotation-WW, Austauscheffekte.) Abweichend davon beschreibt REDFIELD /52, 58/ eine Rechenmethode, wie man aus der Näherungslösung der Bewegungsgleichung der Dichtematrix des Gesamtspinsystems die Relaxationseigenschaften erhält. Es ist vor allem möglich, mit der von FREED und FRAENKEL /44/ weiterentwickelten Theorie im Gegensatz zur KUBO-TOMITA-KIVELSON-Theorie, Linienbreiten und Sättigungsverhalten auch von entarteten, aufgelösten HFS-Komponenten zu berechnen. (EPR-Linien werden als entartet bezeichnet, wenn zu einer bestimmten HFS-Komponente im EPR-Spektrum Komponenten mit unterschiedlichen magnetischen Kernspin-Quantenzahlen beitragen.) Insbesondere war es möglich, alternierende Linienbreiteneffekte in EPR-Spektren mit der Matrix-Methode von REDFIELD und FREED zu deuten /z.B. 45, 59, 72/.

Da in dieser Arbeit Kohärenzeffekte an ENDOR-Linien von solchen entarteten EPR-Linien beschrieben werden, muß die dafür allein geeignete Theorie von FREED angewendet werden. Diese Theorie ist insofern allgemein anwendbar, als man bei der Beschreibung des Relaxationsvorganges nicht auf spezielle Wechselwirkungsmechanismen beschränkt ist.

Andererseits muß man berücksichtigen, daß die Matrixelemente der Relaxationsmatrix - die letztlich Linienbreiten und Sättigungsverhalten bestimmen - als Ergebnis einer Störungsrechnung 2. Ordnung gewonnen werden. Auf Grund der bei der Rechnung getroffenen Annahmen muß immer

$$\left\{ \overline{|\hat{H}_1(t)|^2} \tau_c^2 \right\}^{1/2} \ll 1 \quad (23)$$

gelten, wobei $\hat{H}_1(t)$ der die Relaxation verursachende Störoperator (in Frequenzeinheiten) und τ_c die charakteristische Zeitkonstante der Störung ist /58/. Diese Bedingung bedeutet praktisch bei der Beschreibung von ENDOR keine Einschränkung, wenn die Elektron- und Kernspin-Relaxation der betrachteten Radikale im wesentlichen durch anisotrope Zeeman- und anisotrope HFS-Wechselwirkung verursacht wird. /20/

Die Amplituden dieser Störoperatoren liegen für organische π -Dublett-Radikale maximal in der Größenordnung von 100 MHz. Die zugehörige Zeitkonstante der Störung ist die Korrelationszeit der Molekülreorientierung, die in allen Fällen - auch für viskose Lösungsmittel - kürzer als 10^{-9} sec ist. ¹³⁾ Da der quadratische Mittelwert von $\hat{H}_1(t)$ über das Spin-Ensemble sicher kleiner als das Quadrat der Extremwerte ist, können wir die geforderte Bedingung (23) als erfüllt ansehen. Für alle anderen Relaxationsvorgänge, die mit der Translation oder Rotation des Radikals als Ganzes verknüpft sind, gelten entsprechende Überlegungen.

Im Fall der behinderten Rotation von Molekülfragmenten oder bei der Bildung von dynamischen Ionenpaaren können jedoch die entsprechenden Korrelationszeiten so lang sein, daß der FREEDsche Formalismus wegen Verletzung der Bedingung (23) nicht anwendbar ist. Für das Beispiel des neutralen, ebenen PNT können wir aber solche Effekte sicher ausschließen. Es liegen jedoch schon ein-

13) Eine eingehende Diskussion der Relaxationsprozesse und der zugehörigen Korrelationszeiten findet in den Abschnitten IV und V statt.

deutige experimentelle Hinweise dafür vor, daß solche "langsamen" Relaxationsprozesse ENDOR-Linienformen beeinflußt haben. ¹⁴⁾

IV.2.1. Hamilton-Operator des Systems

Ausgangspunkt der Berechnung der Sättigungs- und Doppelresonanzeffekte ist der magnetfeldabhängige Hamilton-Operator des betrachteten Spinsystems. Wir setzen voraus, daß die Radikallösung so stark verdünnt ist, daß nur der Hamilton-Operator von-
einander isolierter Radikale betrachtet werden muß. Die Lösung als Gesamtheit ("das Gitter") wird als Energie-Reservoir im thermischen Gleichgewicht behandelt. Wir nehmen an, daß man die Gittereigenschaften klassisch beschreiben kann. Sie werden daher im Hamilton-Operator explizit nicht berücksichtigt. Erst später werden die dynamischen Eigenschaften des Gitters durch die Angabe der Korrelationszeiten in die Rechnung eingehen. Diese Betrachtung ist zulässig, da Relaxationsprozesse des Radikals mit den Lösungsmittelmolekülen und den anderen Radikalen (intermolekular) gegenüber den intramolekularen Wechselwirkungen vernachlässigt werden können.

Wir setzen an:

$$\hbar \hat{H}(t) = \hbar \hat{H}_0 + \hbar \hat{H}_a(t) + \hbar \varepsilon(t) . \quad (24)$$

Dabei ist

$$\hbar \hat{H}_0 = g_s \beta_e \hat{B}_0 \hat{S}_z - \hbar \sum_i \gamma_i \hat{I}_{zi} \hat{B}_0 + g_e \beta_e \sum_i a_i \hat{S}_z \cdot \hat{I}_{zi} \quad (25)$$

der zeitunabhängige Anteil des Hamilton-Operators (in der Näherung des starken Feldes), mit dem Übergangsfrequenzen in nullter Näherung berechnet werden können. Die verwendeten Symbole bedeuten dabei in üblicher Weise:

14) ADAMS et al. /13/ und DAS et.al. /14/ beobachteten Koaleszenz von ENDOR-Linien, die sie mit behinderter Rotation deuten konnten.

- $\hbar$ = PLANCKsches Wirkungsquantum / 2π ($1,055 \cdot 10^{-27}$ erg.sec)
 g_s = isotroper Elektronen-g-Faktor
 β_e = BOHRsches Magneton ($9,2741 \cdot 10^{-21}$ erg/Gauss)
 γ_1 = gyromagnetisches Verhältnis des i-ten Korns
 ($2,675 \cdot 10^4$ rad.sec $^{-1}$ · Gauss $^{-1}$ für Protonen)
 a_1 = isotrope HFS-Konstante (in Gauss)
 B_0 = statisches Magnetfeld in z-Richtung (in Gauss)
 g_e = g-Faktor des freien Elektrons (2,002319)

Der Anteil $\hat{H}_1(t)$ des Gesamthamilton-Operators enthält alle Terme, die durch das Gitter bzw. durch die Radikalbewegung statistisch moduliert werden. Diesen Anteil, der zur Linienverbreiterung und Relaxation führt, kann man als Produkt irreduzibler Tensor-Operatoren schreiben:

$$\hat{H}_1(t) = \sum_{L, m, \mu, i} F'_{\mu, i} (L, m)(t) \cdot A'_{\mu, i} (L, -m) \quad (26)$$

Dabei sollen die $A_{\mu, i}$ nur Spin-Operatoren enthalten (und Feldoperatoren wie $\hat{B}_0$, die nur auf die Spins wirken). Wenn man zur Beschreibung ein laborfestes Koordinatensystem wählt, sind die $A_{\mu, i}$ nicht explizit zeitabhängig.

Im Gegensatz dazu sind die $F_{\mu, i}$ als Funktion aller Ortsvariablen des Systems zeitabhängig, da sie von internen Molekülbewegungen, Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und der statistischen Radikalbewegung abhängen.

Die unterschiedlichen "Störungen", die zu $\hat{H}_1(t)$ beitragen, werden zunächst durch den Index μ und für die unterschiedlichen Kerne durch i unterschieden. Rang und Komponenten der Tensoren werden durch (L, m) gekennzeichnet.

Eine Zerlegung nach (26) ist immer dann möglich, wenn S bzw. I scharfe Quantenzahlen sind. Der Rang der dabei auftretenden irreduziblen Tensoren A_{μ} und F_{μ} unterliegen dabei gewissen Einschränkungen. Spin-Operatoren mit ungeradem Rang sind wegen der

Verletzung der Invarianz des Hamilton-Operators unter Zeitumkehr ausgeschlossen. Außerdem verschwinden die Matrixelemente von Operatoren $A_{\mu i}$, die ausschließlich $\hat{S}$ enthalten, wenn deren Rang größer als 2S ist.¹⁵⁾ (Im hier betrachteten Fall der EPR-könnten Operatoren dieser Art vom Rang 4 erst in einem Quintett-Elektronen-Zustand auftreten. Die wesentlich kleinere Kern-Spin-Spin- WM wird vernachlässigt). Die einzigen interessierenden Störungen sind also vom Rang 0 und 2. /20,29/

Die Wechselwirkung mit einem oder mehreren monochromatischen Wechselfeldern beschreibt der Term $\hat{H}_E(t)$. Seine explizite Form wird später angegeben.

IV.2.2. Bewegungsgleichung der Dichtematrix des Spinsystems

Die zeitliche Änderung des magnetfeldabhängigen Anteils σ_s der Dichtematrix des betrachteten Spinsystems wird durch

$$\dot{\sigma}_s = -i [\hat{H}(t), \sigma_s] \quad (27)$$

beschrieben /20,58/. Die Dichtematrix σ_s ist dabei folgendermaßen definiert: Die Eigenfunktionen des zeitunabhängigen Anteils $\hat{H}_0$ von $\hat{H}(t)$ seien φ_i . Sie bilden ein vollständiges Basissystem und man kann daher die Wellenfunktion, die den Zustand Ψ_α eines Teilsystems α der Gesamtheit beschreibt, nach den φ_i entwickeln:

$$\Psi_\alpha(r, t) = \sum_i c_i(\alpha, t) \cdot \varphi_i(\alpha, r) \quad (28)$$

Man definiert dann

$$(\sigma_s)_{ij} = \frac{1}{N_T} \sum_\alpha c_i^*(\alpha, t) \cdot c_j(\alpha, t) \quad (29)$$

d. h. man mittelt die Produkte $c_i^* c_j$ über alle N_T Teilsysteme.

15) Ein bekanntes Beispiel für diese Regel, die sich allein aus Symmetriebetrachtungen herleiten läßt, ist das Auftreten von nichtverschwindenden Kernquadrupolmomenten. Der Quadrupol-Operator ist vom Rang 2, daher existieren Matrixelemente nur für Kernspins größer gleich 1./73/

Bekanntlich läßt sich dann mit σ_s der Erwartungswert jedes Operators $\hat{O}$ mit

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Sp} \{ \sigma_s \cdot \hat{O} \} \quad (30)$$

berechnen, wobei dies Ergebnis von der speziellen Wahl des Basissystems ψ_i unabhängig ist. Für uns ist die Berechnung des Erwartungswertes der Magnetisierung $\vec{M}(t)$ von Bedeutung, da sich dann sofort die absorbierte Leistung angeben läßt:

$$P = - \vec{M}(t) \frac{d\vec{B}(t)}{dt} \quad (31)$$

Es ist nun möglich, unter gewissen vereinfachenden Annahmen eine Näherungslösung von (27) anzugeben:

$$\dot{\sigma}_s = -i [\hat{H}_0 + \varepsilon(t), \sigma_s] - \sqrt{\gamma} (\sigma_s - \sigma_{s0}) \quad (32)$$

Der Gang der Rechnung ist in den Ref. 28, 58 ausführlich beschrieben. Die angegebene Lösung (32) ist das Ergebnis einer zeitabhängigen Störungsrechnung 2. Ordnung. Der Relaxations-Operator wird in Gl. (36) definiert. Er beschreibt die Relaxation des Systems in den Zustand des thermischen Gleichgewichts, der durch die Dichtematrix σ_{s0} gegeben ist (Gl. (35)). Wie FREED /70/ zeigte, sind bei diesem Ergebnis nur Terme linear im Entwicklungsparameter λ

$$\lambda = \left[\overline{|\hat{H}_1(t)|^2} \cdot \tau_c^2 \right]^{1/2} \quad (33)$$

berücksichtigt. Wegen des sonst drastisch größeren Rechenaufwandes wollen wir Bedingung (23) als erfüllt ansehen. Wir wollen ferner annehmen, daß $\hat{H}_1(t)$ eine stationäre, statistische Funktion ist und daß $\hat{H}_1(t)$ für jedes System den gleichen Wertebereich durchlaufen kann. ($\hat{H}_1(t)$ ist "stationary, random and ergodic").

Wenn wir zur Vereinfachung der Rechnung fordern wollen, daß die

Relaxationszeiten (ausgedrückt durch Γ) nicht explizit von den äußeren Wechselfeldern abhängen sollen, muß

$$|\varepsilon(t)| \ll \tau_c^{-1} \quad (34)$$

gelten. ¹⁶⁾ /74/

In der üblichen Hochtemperaturnäherung $\hbar \hat{H}_0 / kT \ll 1$ gilt für die Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht

$$\sigma_{so} \approx \frac{1}{N} - \frac{\hbar \hat{H}_0}{N k T}, \quad (35)$$

wobei N die Anzahl der Eigenwerte von $\hat{H}_0$ bezeichnet. ¹⁷⁾ Die Matrixelemente von $\Gamma(\sigma_s - \sigma_{so})$ sind dabei nach REDFIELD

$$- [\Gamma(\sigma_s - \sigma_{so})]_{\alpha\alpha'} = \sum_{\beta\beta'}' R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \cdot [\sigma_s - \sigma_{so}]_{\beta\beta'} \quad (36)$$

mit Koeffizienten $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$, die durch $\hat{H}_1(t)$ bestimmt sind. Die Lösung von (27) wird also auf ein lineares Differentialgleichungssystem mit konstanten Koeffizienten für die Matrixelemente der Dichtematrix reduziert.

Die Matrixelemente $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$ der Relaxationsmatrix lassen sich durch die Fouriertransformierten der Korrelationsfunktionen von $F_{\mu, i}^{(L, m)}(t)$ und die Matrixelemente von $A_{\mu, i}^{(L, m)}$ folgendermaßen ausdrücken:

$$R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} = 2 J_{\alpha\beta, \alpha'\beta'}^{(\omega_{\alpha\beta})} - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\alpha\gamma, \beta\gamma}^{(\omega_{\beta\gamma})} - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha', \gamma\beta'}^{(\omega_{\beta\gamma})} \quad (37)$$

16) Mit den erreichbaren Feldern liegt $\varepsilon(t)$ bei 10^5 Hz, so daß diese Forderung immer erfüllt ist und keine Einschränkung bedeutet.

17) Das System relaxiert zwar wegen (34) gegen $\hat{H}_0 + \varepsilon(t)$, da aber $\varepsilon(t) \ll \hat{H}_0$, wurde $\varepsilon(t)$ in (35) gegen $\hat{H}_0$ vernachlässigt.

mit

$$J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}^{(\omega)} = \sum_{L, \mu, \nu, i, j} J_{ij}^{(\nu, \mu; L)}(\omega) \cdot \sum_q [F_{\mu, i}^{(L, q)}]_{\alpha\beta} \cdot [F_{\nu, j}^{(L, q)}]_{\alpha'\beta'}^* \quad (39)$$

und

$$J_{ij}^{(\nu, \mu; L)}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} g_{ij}^{(\mu, \nu; L)}(\tau) \cdot e^{-i\omega\tau} \cdot d\tau \quad (39)$$

Die Korrelationsfunktionen g_{ij} , die die Dynamik des Systems beschreiben, werden allein durch die Ortsfunktionen $F_{\mu, i}$ und $F_{\nu, j}$ ausgedrückt:

$$g_{ij}^{(\mu, \nu; 2)} = \frac{1}{5} \cdot e^{-t/\tau_R} \cdot \sum_m \overline{F_{\mu, i}^{(2, m)}(t) \cdot F_{\nu, j}^{(2, m)*}(t+\tau)} \quad (40)$$

bzw.

$$g_{ij}^{(\mu, \nu; 0)} = e^{-t/\tau_R} \cdot \overline{F_{\mu, i}^{(0, 0)}(t) \cdot F_{\nu, j}^{(0, 0)*}(t+\tau)} \quad (41)$$

Die $A_{\mu, i}$ werden im laborfesten, die $F_{\mu, i}'$ im molekülfesten Koordinatensystem ausgewertet. Die Mittelung über die drei EULERschen Winkel (zur Transformation von A aus dem molekülfesten in das laborfeste System) ist bei der Berechnung der g_{ij} schon (unter der Annahme einer isotropen Rotationskorrelationszeit τ_R) durchgeführt worden. Entsprechend der Bezeichnung von (26) werden unterschiedliche Wechselwirkungen durch μ, ν und unterschiedliche Kerne mit i, j gekennzeichnet. Die Rechnung ist auf $L = 0$ und 2 beschränkt, und setzt voraus, daß als einzige Bewegung Molekülreorientierung existiert. Andere dynamische Prozesse wie Ionenpaarbildung und interne Rotationen müßten mit anderen Zeitkonstanten beschrieben werden, die nicht mehr mit τ_R korreliert sind.

Der Einfluß von imaginären Anteilen von $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$, die zu Linienverschiebungen im Spektrum führen und normalerweise klein sind, wird ausführlich von FRANKEL /75,76/ diskutiert. Diese Beiträge

werden hier vernachlässigt.

Bei der Auswertung von (36) braucht man nur über die Zustände β, β' zu summieren, für die die Energiebeziehung

$$\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'} = 0 \quad \text{mit} \quad \hbar \omega_{\alpha\beta} = -\hbar \omega_{\beta\alpha} := E_{\alpha} - E_{\beta} \quad (42)$$

erfüllt ist. Dabei bezeichnen die E_{α} den α -ten Eigenwert von $\hat{H}_0$. Die Rechtfertigung dieser Einschränkung des Differentialgleichungssystems auf bestimmte Zustände wird ausführlich von REDFIELD diskutiert. Physikalisch bedeutet (42) die Vernachlässigung schnell oszillierender, abklingender Terme gegenüber den stationären Lösungen. Voraussetzung für das "schnelle" Abklingen ist

$$|\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'}| \gg |R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}|, \quad (43)$$

und in unserem Fall mit kohärenten monochromatischen Feldern zusätzlich:

$$|\omega_{\alpha\alpha'} - \omega_{\beta\beta'}| \gg |\varepsilon(t)|. \quad (44)$$

Zusammenfassend (33,34,35,42,43,44) kann man also die Bedingungen für die Gültigkeit von (32) folgendermaßen formulieren:

$$|\gamma_e B_0|, |\gamma_i B_0|, |\gamma_e a_i|, \tau_c^{-1} \gg |\varepsilon(t)|, \prod (\sigma_s - \sigma_{s_0}). \quad (45)$$

Das bedeutet, daß alle Linien im Spektrum (sowohl NMR als auch EPR-Übergänge) entweder entartet sind, oder soweit getrennt liegen, daß sie einzeln relaxieren und einzeln gesättigt werden können.

Die vollständige Lösung des Differentialgleichungssystems für die einzelnen Matrixelemente der Dichtematrix (in Gl.(32) als Operatorengleichung abgekürzt formuliert), sollte alle meßbaren Effekte beschreiben, die beim Doppelresonanzexperiment auftreten können.

Bekanntlich verursachen die äußeren Wechselfelder, mit denen die Probe bestrahlt wird, Abweichungen der Dichtematrixelemente von ihren thermischen Gleichgewichtswerten. Wir betrachten daher diese Abweichungen von dem Zustand ohne äußere Felder:

$$\chi := \sigma_s - \sigma_{s0} \quad , \quad (46)$$

und versuchen mit folgendem Ansatz

$$\langle b | \chi | a \rangle = \langle b | Z | a \rangle e^{i\omega t} \quad (47)$$

stationäre Lösungen für die Nichtdiagonalelemente (NDE) von χ aus (32) zu gewinnen. Die Frequenz des eingestrahlten Feldes ist ω , a und b bezeichnen Zustände des Spinsystems, zwischen denen induzierte Übergänge möglich sind, und $\langle b | Z | a \rangle$ ist definitionsgemäß eine Konstante. (Im mit ω rotierenden System ist $\langle b | \chi | a \rangle$ ebenfalls konstant).

Die berechneten stationären NDE sind deswegen von Interesse, weil man mit (30,31) die absorbierte Leistung als Funktion der Frequenz und damit die Linienform berechnen kann. Beispielsweise ergibt sich die Absorption eines EPR-Übergangs von a nach b zu:

$$P_{ab} = \hat{N} \hbar \omega \gamma_e B_1 \langle b | \hat{S}_- | a \rangle \langle b | Z'' | a \rangle . \quad (48)$$

Dabei ist $\hat{N}$ die Anzahl der absorbierenden Zentren und Z wurde nach Real- und Imaginär-Teil zerlegt zu:

$$Z := Z' + i Z'' \quad . \quad (49)$$

Zur Beschreibung des MW-Feldes zerlegt man das linear (in x-Richtung) polarisierte Feld

$$\vec{B}_x(t) = 2 B_1 \cos \omega t \cdot \hat{x} \quad (50)$$

in zwei gegenläufig mit $\pm\omega$ um die z-Achse rotierende Felder. Will man magnetische Resonanzübergänge induzieren, dann braucht man nur das mit $+\omega$ rotierende Feld zu berücksichtigen: ¹⁸⁾

$$\vec{B}_1(t) = B_1 (\cos \omega t \cdot \hat{x} + \sin \omega t \cdot \hat{y}) \quad (51)$$

Der Ausdruck $\hat{H}(t)$ im Hamilton-Operator nimmt dann die Form

$$\hat{H}(t) = \frac{B_1 \hbar \gamma}{2} [e^{i\omega t} \hat{S}_- + e^{-i\omega t} \hat{S}_+] \quad (52)$$

an. (Für das NMR-Feld sind die Bezeichnungen entsprechend zu ändern.)

Zur vollständigen Beschreibung aller im Spektrum auftretenden Linien müssen sämtliche, stationär auftretenden Z berechnet werden. Das ist im allgemeinen Fall nur möglich, wenn das gesamte, gekoppelte Gleichungssystem (32) gelöst wird. Nur im Sonderfall eines nichtsättigenden Wechselfeldes genügt es, nur eine Gleichung des Systems zu behandeln. Man erhält dann sehr leicht die Lösung für Z in der bekannten "Lorentz"-Form.

Zur Berechnung der ENDOR-Linien ist es natürlich erforderlich, das vollständige System zu lösen. Dazu schreiben wir zunächst Gl. (32) so um, daß man als Ergebnis direkt die interessierenden Matrixelemente von χ erhält:

$$\begin{aligned} \dot{\chi} &= -i \left\{ [\hat{H}_0, \chi] + [\varepsilon(t), \chi] + [\varepsilon(t), \sigma_{so}] \right\} - \Gamma(\chi) \\ \chi &\approx -i \left\{ [\hat{H}_0, \chi] + [\varepsilon(t), \chi] - \frac{\hbar}{NkT} [\varepsilon(t), \hat{H}_0] \right\} - \Gamma(\chi) \end{aligned} \quad (53)$$

Die Lösung des vollständigen Systems wird jedoch dadurch vereinfacht, daß viele Matrixelemente der Kommutatoren in (53) immer verschwinden:

1) Bei der Berechnung der Diagonalelemente (DE) von (53) ver-

18) Die $(-\omega)$ -Komponente verursacht kleinere Verschiebungen der Resonanzfrequenzen (BLOCH-SIEGERT-Shift)/77/.

schwinden alle Beiträge von Kommutatoren, die $\hat{H}_0$ enthalten, weil $\hat{H}_0$ bezüglich der gewählten Basis definitionsgemäß diagonal ist.

- 2) Stationäre NDE der Dichtematrix (und damit von χ), verbinden nur Zustände, zwischen denen Übergänge durch äußere Wechselfelder induziert werden. Bei mehreren eingestrahnten Feldern sind jedoch wegen deren kohärenter Natur auch Matrixelemente zwischen Zuständen zu berücksichtigen, die durch mehrere Quanten verbunden sind. Bei diesen Mehrquantenübergängen müssen jedoch reelle Niveaus zwischengeschaltet sein.
- 3) Die DE des Kommutators $[\varepsilon(t), \chi]$ verschwinden für alle Niveaus, die nicht durch die eingestrahnten Felder erreicht werden.

Zur Verdeutlichung der Struktur der Gleichungen für den einfachsten ENDOR-Fall soll wieder das 4-Niveau-Schema (Bild 5) dienen. Die beiden eingestrahnten Felder sollen nahe bei den EPR- bzw. NMR-Übergängen $a' \leftrightarrow a$ bzw. $b' \leftrightarrow b$ liegen. Ihre Abweichungen von den jeweiligen exakten Resonanzfrequenzen werden mit Δ_e und Δ_n bezeichnet:

$$\begin{aligned}\Delta_e &:= \omega_e - \omega_{aa'} \\ \Delta_n &:= \omega_n - \omega_{a'b'} \\ (\omega_{aa'} &:= \omega_a - \omega_{a'} \text{ usw.})\end{aligned}\quad (54)$$

Gl. (52) erhält nun die Form:

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{2} \gamma_e B_e [\hat{S}_+ e^{-i\omega_e t} + \hat{S}_- e^{i\omega_e t}] + \frac{1}{2} \gamma_n B_n [\hat{I}_+ e^{-i\omega_n t} + \hat{I}_- e^{i\omega_n t}], \quad (55)$$

wobei Terme wie

$$\frac{1}{2} \gamma_e B_n [\hat{S}_\pm e^{\mp i\omega_n t}], \quad (56)$$

die Abweichungen von der "starken-Feld-Näherung" beschreiben, vernachlässigt wurden. ¹⁹⁾

¹⁹⁾ Bei Kernen mit großen isotropen HFS-Konstanten und kleinen γ_1 können diese Terme jedoch große Bedeutung haben /16/.

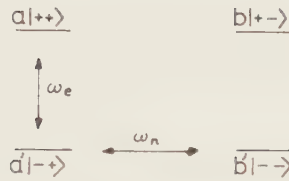


BILD 5 4-Niveau-Schema

Da die MW- und NMR-Felder die Zustände a und b' zusätzlich koppeln, erhält man als stationäre NDE von χ :

$$\langle a'|\chi|a \rangle, \langle b'|\chi|a' \rangle, \langle b'|\chi|a \rangle. \quad (57)$$

Nach einiger Rechnung, aber ohne zusätzliche Annahmen ergeben sich die möglichen NDE von Gl. (53) zu:

$$\begin{aligned} \Delta_e \langle a'|Z|a \rangle - i e^{-i\omega_e t} \cdot \langle a'|\Gamma|a \rangle + \langle a'|\epsilon|b' \rangle \cdot \langle b'|Z|a \rangle e^{i\omega_n t} \\ + [\langle a|\chi|a \rangle - \langle a'|\chi|a' \rangle] e^{-i\omega_e t} \langle a'|\epsilon|a \rangle = \frac{q}{N} \cdot \omega_{aa'} \cdot e^{-i\omega_e t} \langle a'|\epsilon|a \rangle \\ \Delta_n \langle b'|Z|a' \rangle - i e^{-i\omega_n t} \cdot \langle b'|\Gamma|a' \rangle - \langle a|\epsilon|a' \rangle \langle b'|Z|a \rangle e^{-i\omega_n t} \\ + [\langle a'|\chi|a' \rangle - \langle b'|\chi|b' \rangle] e^{-i\omega_n t} \langle b'|\epsilon|a' \rangle = \frac{q}{N} \cdot \omega_{a'b'} \cdot e^{-i\omega_n t} \langle b'|\epsilon|a' \rangle \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} (\Delta_e + \Delta_n) \langle b'|Z|a \rangle - i e^{-i(\omega_e + \omega_n)t} \cdot \langle b'|\Gamma|a \rangle + \langle b'|\epsilon|a \rangle \langle a'|Z|a \rangle e^{-i\omega_n t} \\ - \langle a'|\epsilon|a \rangle \langle b'|Z|a' \rangle e^{-i\omega_e t} = 0 \end{aligned}$$

(Dabei wurde die Abkürzung $q = \hbar/kT$ verwendet.)

Zusammen mit den Beziehungen (36,42) und

$$T_{ij} = - R_{ij}^{-1} \quad (59)$$

kann man (58) umschreiben zu:

$$(\Delta_e - \frac{i}{T_{a'a}}) \langle a' | Z | a \rangle + [\langle a | x | a \rangle - \langle a' | x | a \rangle] \cdot d_{a'a}^e + d_{b'a}^n \langle b' | Z | a \rangle = \frac{q}{N} \omega_{a'a'} \cdot d_{a'a}^e \quad (60)$$

$$(\Delta_n - \frac{i}{T_{b'a}}) \langle b' | Z | a' \rangle + [\langle a' | x | a' \rangle - \langle b' | x | b' \rangle] \cdot d_{b'a}^n - d_{a'a}^e \langle b' | Z | a \rangle = \frac{q}{N} \omega_{a'b'} \cdot d_{b'a}^n$$

$$(\Delta_e + \Delta_n - \frac{i}{T_{b'a}}) \langle b' | Z | a \rangle - d_{a'a}^e \langle b' | Z | a' \rangle + d_{b'a}^n \langle a' | Z | a \rangle = 0$$

Es wurden dabei die Abkürzungen:

$$d_{a'a}^e := \frac{1}{2} \gamma_e B_e \langle a' | \hat{S}_- | a \rangle \quad (61)$$

$$d_{b'a}^n := \frac{1}{2} \gamma_i B_n \langle b' | \hat{I}_- | a' \rangle$$

verwendet. (Im Folgenden werden die Indizes bis auf e bzw. n weggelassen.)

Zur Vervollständigung des Gleichungssystems müssen nun noch die DE von Gl. (53) berechnet werden. Da im stationären Fall immer

$$\langle \alpha | \dot{\chi} | \alpha \rangle = 0 \quad (62)$$

erfüllt ist, bleibt von Gl. (53) nur noch

$$\Gamma(\chi) = -i [\varepsilon(t), \chi] \quad (63)$$

übrig. (Gl. (62) bedeutet physikalisch, daß in einem "stationären" ENDOR-Experiment die Abweichungen von den "thermischen" Besetzungszahlen zeitlich konstant sind.)

Die Gleichungen, die man aus den DE von Gl. (53) erhält, sind dann:

$$\begin{aligned}
 \langle a | \Gamma(x) | a \rangle &= 2 d_e \langle a' | Z'' | a \rangle \\
 \langle a' | \Gamma(x) | a' \rangle &= -2 d_e \langle a' | Z'' | a \rangle + 2 d_n \langle b' | Z'' | a' \rangle \\
 \langle b | \Gamma(x) | b \rangle &= 0 \\
 \langle b' | \Gamma(x) | b' \rangle &= -2 d_n \langle b' | Z'' | a' \rangle
 \end{aligned} \tag{64}$$

Wegen (36,42) kann man die Matricelemente von Γ durch spezielle Elemente der Relaxationsmatrix ausdrücken:

$$- \langle \alpha | \Gamma(x) | \alpha \rangle = \sum_{\beta} R_{\alpha\alpha\beta\beta} \langle \beta | x | \beta \rangle \quad . \tag{65}$$

Bei der Summation läuft β über alle Zustände des Systems. Matricelemente der Form $R_{\alpha\alpha\beta\beta}$ lassen sich physikalisch als "gitter-induzierte" Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit vom Zustand β in den Zustand α deuten /58/.

Wir wollen nun die Matricelemente von Γ durch diese Übergangsraten $W_{\alpha\beta}$ ausdrücken. Dazu benutzt man die Symmetriebeziehung

$$W_{\alpha\beta} \approx W_{\beta\alpha} \quad , \tag{66}$$

die in der Hochtemperaturnäherung ausreichend genau erfüllt ist /78/, und die Summenrelation

$$R_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha} R_{\alpha\alpha\beta\beta} \quad . \tag{67}$$

Diese Summenregel ist im stationären Fall sicher erfüllt, da die totale Rate $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$, mit der der Zustand α entvölkert wird, gleich den Übergangsraten in alle anderen Zustände des Systems ist.

Zusammen mit (65,66,67) erhält man dann aus Gl. (64):

$$\begin{aligned}
 \sum_{\alpha \neq a} W_{a\alpha} [\langle a|x|a \rangle - \langle \alpha|x|\alpha \rangle] &= 2d_e \langle a'|Z''|a \rangle \\
 \sum_{\alpha \neq a'} W_{a'\alpha} [\langle a'|x|a' \rangle - \langle \alpha|x|\alpha \rangle] &= -2d_e \langle a'|Z''|a \rangle + 2d_n \langle b'|Z''|a' \rangle \\
 \sum_{\alpha \neq b} W_{b\alpha} [\langle b|x|b \rangle - \langle \alpha|x|\alpha \rangle] &= 0 \\
 \sum_{\alpha \neq b'} W_{b'\alpha} [\langle b'|x|b' \rangle - \langle \alpha|x|\alpha \rangle] &= -2d_n \langle b'|Z''|a' \rangle
 \end{aligned} \tag{68}$$

Eine zusätzliche Gleichung für den stationären Fall erhält man aus der Bedingung, daß die Summe aller Abweichungen der Besetzungszahlen von den Werten des thermischen Gleichgewichts verschwindet:

$$\sum_{\alpha} \langle \alpha|x|\alpha \rangle = 0 \tag{69}$$

Die Gl. (60,68,69) enthalten gemeinsam alle Informationen, die man aus der Näherungslösung der Bewegungsgleichung der Dichtematrix des Systems bekommen kann. Insbesondere ist es möglich, beispielsweise $\langle a'|Z''|a \rangle$ für den teilweise gesättigten EPR-Übergang (also Intensität und Linienform der MW-Absorption) als Funktion des NMR-Feldes zu berechnen. Im Prinzip ist damit die Aufgabe gelöst, ENDOR-Linien (die ja einer Änderung der EPR-Absorption beim Einstrahlen von NMR-Feldern entsprechen) in Form und Intensität zu berechnen.

Wir werden später sehen, daß die 8 Gleichungen tatsächlich ausreichen, um die 7 nichtverschwindenden Matrixelemente von x (hier z.T. als $|Z\rangle$ geschrieben) eindeutig zu berechnen. Neben den experimentellen Parametern d_e, d_n (die durch die entsprechenden Feldamplituden bestimmt sind) muß man das Relaxationsverhalten des Systems allerdings als bekannt voraussetzen. (Genauer: man braucht die gitterinduzierten Übergangsraten ($\hat{= T_1^{-1}}$) aller mög-

lichen Übergänge und die homogenen Linienbreiten ($\hat{= T_2^{-1}}$) der eingestrahnten Ein- und Mehr-Quantenübergänge.)

Im nächsten Abschnitt soll beschrieben werden, wie man die bisherigen Ergebnisse in Matrixschreibweise angeben kann und wie eine Verallgemeinerung auf kompliziertere Spinsysteme wie das des PNT möglich ist.

IV.2.3. Darstellung in Matrixschreibweise und formale

Lösung des Problems

Es ist sehr einfach, Gl. (60) für den betrachteten 4-Niveaufall mit 2 eingestrahnten Feldern in einer Matrixgleichung zusammenzufassen:

$$(\bar{K} + i\bar{R}) \cdot \bar{Z} = \bar{D} \cdot \bar{X} + \bar{Q} \quad . \quad (70)$$

Die Matrizen werden durch „-“ gekennzeichnet. Sie sind in dem betrachteten Beispiel folgendermaßen definiert:²⁰⁾

$$\begin{aligned} \bar{K} &= \begin{bmatrix} \Delta_e & 0 & d_n \\ 0 & \Delta_n & -d_e \\ d_n & -d_e & \Delta_e + \Delta_n \end{bmatrix} & \bar{R} &= \begin{bmatrix} -T_{aa}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & -T_{b'a'}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & -T_{b'a}^{-1} \end{bmatrix} \\ \bar{Z} &= \begin{bmatrix} Z_{a'a} \\ Z_{b'a'} \\ Z_{b'a} \end{bmatrix} & \bar{D} &= \begin{bmatrix} -d_e & d_e & 0 & 0 \\ 0 & -d_n & 0 & d_n \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \bar{X} &= \begin{bmatrix} x_{aa} \\ x_{a'a'} \\ x_{bb} \\ x_{b'b'} \end{bmatrix} & \bar{Q} &= \begin{bmatrix} \frac{q}{N} \cdot \omega_{aa'} \cdot d_e \\ \frac{q}{N} \cdot \omega_{a'b'} \cdot d_n \\ 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (71)$$

20) Für die Matrixelemente eines Operators $\hat{O}$ wurde die Abkürzung $O_{\alpha\beta} := \langle \alpha | \hat{O} | \beta \rangle$ verwendet.

Ganz analog kann man auch Gl. (69) darstellen. Betrachtet man dabei jedoch die Matrix $\overline{W}$ genauer, so fällt auf, daß in der Hochtemperaturnäherung ($\overline{W}_{ij} = \overline{W}_{ji}$) jede Zeile (Spalte) von $\overline{W}$ gleich der negativen Summe aller anderen Zeilen (Spalten) ist. Daher ist der Rang von $\overline{W}$ um eins kleiner als ihre Dimension. Um das System (58) eindeutig nicht-trivial lösbar zu machen, muß man eine Zeile j. des Gleichungssystems durch die zusätzlich immer erfüllte Gleichung (69) ersetzen. (Das bedeutet, daß die entsprechende Zeile von $\overline{W}$ durch Einsen ersetzt wird.) Die so modifizierte Matrix wird mit $\overline{W}^j$ gekennzeichnet. Zusätzlich muß dann noch die rechte Seite der j-ten Gleichung Null gesetzt werden, indem die Zeile j der Matrix $\overline{D}^{tr}$ mit Nullen besetzt wird. Gl. (68) hat dann die Form

$$\overline{W}^j \cdot \overline{x} = -2 \cdot \overline{D}^{trj} \cdot \overline{Z}'' \quad (72)$$

und $\overline{D}^{tr}$ ist die transponierte Matrix $\overline{D}$.

Faßt man (71,72) zusammen und trennt nach Real- und Imaginärteil, so läßt sich die gesuchte Lösung für $\overline{Z}$ folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \overline{Z}'' &= \overline{M}^{-1} \cdot (-\overline{R}^{-1}) \cdot \overline{Q} \\ \overline{Z}' &= (-\overline{R}^{-1}) \cdot \overline{K} \cdot \overline{Z}'' \end{aligned} \quad (73)$$

Dabei bedeuten:

$$\begin{aligned} \overline{M} &:= \overline{1} + (\overline{R}^{-1})(\overline{K})(\overline{R}^{-1})(\overline{K}) + (-\overline{R}^{-1}) \cdot \overline{S} \\ \overline{S} &:= 2 \cdot \overline{D} (\overline{W}^j)^{-1} \cdot (\overline{D}^{tr})^j \end{aligned} \quad (74)$$

Betrachtet man die Definition der Matrizen, dann sieht man, daß die quadratischen Matrizen $\overline{K}$ (Kohärenzmatrix, die die Linienlage bestimmt), $-\overline{R}^{-1}$ (Linienbreitenmatrix) und $\overline{S}$ (Sättigungsmatrix) in einem Vektorraum der Dimension definiert sind, die durch die Zahl der induzierten Ein- und Mehrquantenübergänge gegeben ist. $\overline{Q}$ und $\overline{Z}$ sind Vektoren in diesem Raum. Im Gegensatz dazu ist die Dimension von $\overline{x}$ und $\overline{W}$ durch die Zahl aller Eigenzustände des

magnetfeldabhängigen Hamilton-Operators bestimmt. Die nicht-quadratische Matrix $\bar{D}$ (Matrix der Übergangsmomente) transformiert $\bar{W}$ aus dem Raum der Zustände in den der Übergänge.

Die Elemente der $\bar{S}$ -Matrix lassen sich aus (74) berechnen. Wir wollen hier nur das Ergebnis der Rechnung für den allgemeinen Fall betrachten /20/:

$$S_{ij,kl} = d_{ij} \cdot d_{kl} \cdot \Omega_{ij,kl} \quad (75)$$

Die Indizes bezeichnen dabei die Zustände, so daß 2 Indizes jeweils einen Übergang kennzeichnen. Da Übergangselemente d_{ij} nur zwischen Zuständen auftreten, zwischen denen die äußeren Felder Einquantenübergänge induzieren (in unserem Beispiel d_n und d_e), verschwinden viele Elemente von $\bar{S}$.

Die Größen Ω sind die Sättigungsparameter des Systems. Physikalisch kann man die Diagonalelemente $\Omega_{ij,ij}$ mit den longitudinalen Relaxationszeiten $T_{1(i \rightarrow j)}$ (bis auf Faktoren) identifizieren. Auch alle übrigen Elemente $\Omega_{ij,kl}$ sind eindeutig durch die Matrix der gitterinduzierten Übergangsraten $\bar{W}$ bestimmt. Aus der besonderen Struktur von $\bar{W}$ konnte FREED /20/ folgende Rechenvorschrift herleiten:

$$\Omega_{ij,kl} = \frac{2(C_{ki}^l - C_{kj}^l)}{N \cdot C_{ii}} \quad (76)$$

Es bedeuten:

N : Zahl der Zustände

C_{ii}^l : algebraisches Komplement /79/ (Cofactor) zu $(\bar{W})_{ii}$

C_{ki}^l : algebraisches Komplement zu $(\bar{W})_{ki}^l$

Aus Gl. (73) braucht man jetzt nur noch die interessierende Komponente $Z''_{a'a}$ des Vektors $\bar{Z}$ zu berechnen. Da die Differenz $Z''_{a'a} (d_n = 0) - Z''_{a'a} (d_n)$ direkt das ENDOR-Signal beschreibt, kann man für alle denkbaren experimentellen Bedingungen die ENDOR-Linienform berechnen. Da man im Experiment die Änderung

des EPR-Signals über der NMR-Frequenz aufträgt, berechnet man zum Vergleich $Z''_{a,a}$ punktweise als Funktion von Δ_n , der Abweichung der NMR-Frequenz von der ENDOR-Resonanzfrequenz. Dazu wurden die Gleichungen (73), die sich im wesentlichen auf Matrizenmultiplikationen und Inversionen zurückführen lassen, in FORTRAN IV programmiert. Die Berechnung einer ENDOR-Linie mit ausreichend großer Punktzahl erforderte auf der CDC 3300 je nach Dimension der Matrizen ca. 1 bis 5 Minuten.

Da bei dem von uns gewählten experimentellen Aufbau die differenzierten ENDOR-Linien nachgewiesen werden, ist es zum Vergleich mit den theoretischen Kurven erforderlich, auch die berechneten Linien mit wählbarem Hub differenzieren zu können. Wenn $g(\nu)$ die theoretische Kurve ist, berechnet man dazu die Fourierkomponente von $g(\nu + a \cos \omega t)$ an der Stelle ω . Die Modulations-Amplitude a wird entsprechend den experimentellen Werten gewählt.

Die Lösung von (73) ist für einfache Fälle geschlossen darstellbar und wurde von FREED /20/ unter bestimmten Annahmen über das Relaxationsverhalten des 4-Spin-Systems ausführlich diskutiert. Diese Ergebnisse enthalten auch die mit der einfachen phänomenologischen Betrachtung gewonnenen Ergebnisse über ENDOR-Intensitäten. Das ist nicht überraschend, weil man formal ebenfalls den ENDOR-Effekt auf eine Änderung von T_{1e} zurückführen kann. (Der Sättigungsparameter des EPR-Übergangs wird durch das NMR-Feld verkleinert.)

Darüberhinaus ist es aber möglich, mit Hilfe der Lösung von Gl. (73) auch das experimentell beobachtete Aufspalten von ENDOR-Linien unter dem Einfluß starker MW- und NMR-Felder quantitativ zu beschreiben. Da FREED und Mitarbeiter /20,22/ für das relativ einfache System des Coppinger-Radikals die möglichen Effekte schon diskutiert und mit dem Experiment verglichen haben, soll hier nicht näher auf den betrachteten Modellfall eingegangen werden.

IV.2.4. Allgemeine Konstruktionsvorschrift für die Matrizen in den Gleichungen 73, 74.

Es ist natürlich nur dann von Vorteil, das Gleichungssystem in Matrixschreibweise anzugeben, wenn man für den allgemeinen Fall mehrerer äquivalenter Kerne, d.h. für komplizierte Niveauschemata, eine Vorschrift zum Aufstellen der Matrizen angeben kann.

Für die $\bar{K}$ -Matrix gibt FREED /22/ folgende Regeln zur Konstruktion an:

- 1) Ähnlich wie in Bild 1 wird ein Niveauschema der betrachteten Gruppe äquivalenter Kerne und des ungepaarten Elektrons aufgezeichnet. Alle Einkanzenübergänge, die resonanzhaft durch ein äußeres Wechselfeld verursacht werden (für die also ein Übergangsmoment der Form $\frac{A}{2} \gamma_e B_{NW} \langle \hat{S}_- \rangle$ bzw. $\frac{A}{2} \gamma_i B_{NR} \langle \hat{I}_- \rangle$ existiert), werden durch einen Pfeil dargestellt. Der Pfeil zeigt (in unserer gewählten Konvention) in Richtung der größeren Quantenzahl.
- 2) Alle Niveaus, die durch 2(3,4..) aufeinander folgende Pfeile verbunden sind, werden durch zusätzliche Pfeile verbunden, die dann die 2(3,4..)-Quantenübergänge darstellen.
- 3) Die Zahl der so definierten Ein- und Mehrquantenübergänge bestimmt die Dimension von $\bar{K}$ (und entsprechend auch die von $\bar{R}$, $\bar{S}$, $\bar{Q}$).
- 4) Das DE von $\bar{K}$, das einem bestimmten Übergang entspricht, ergibt sich als Summe aller A_e und A_n , die den Einkanzenübergängen entsprechen, die zusammen den betrachteten Übergang bilden.
- 5) Es existieren nur NDE zwischen Übergängen n und n' , wenn sie sich in der Zahl der sie bildenden Quanten um ± 1 unterscheiden.
- 6) Es gibt nur NDE zwischen den Übergängen n und n' , wenn der Übergang n plus oder minus einem eingestrahnten Einkanzenübergang λ gleich n' ist. Der Betrag des Matrixelements ist das Übergangsmoment dieses Einkanzenübergangs λ . Ein positives Vorzeichen ergibt sich, wenn der Pfeil des Übergangs λ in Richtung des Zustands gemeinsam mit n deutet.

Damit ist die Matrix $\overline{K}$ durch die Angabe der Abweichungen der eingestrahlten Frequenzen von den Resonanzfrequenzen und mit der Angabe der Feldstärken eindeutig bestimmt.

In der Relaxationsmatrix $\overline{R}$ treten die Linienbreiten aller betrachteten Übergänge (einschließlich der Mehrquantenübergänge) auf. Die Matrix $\overline{R}$ müßte also unter Berücksichtigung aller Relaxations-WW und ihrer zugehörigen Korrelationsfunktionen berechnet werden. Glücklicherweise kann man wegen der speziellen experimentellen Bedingungen, unter denen ENDOR-Spektren beobachtet werden können, gewisse vereinfachende Annahmen treffen. ENDOR-Linien optimaler Intensität beobachtet man erfahrungsgemäß bei Temperaturen knapp oberhalb des Erstarrungspunkts des Lösungsmittels. Wegen der dort herrschenden großen Viskosität ist die Korrelationszeit τ_R so lang, daß für die EPR-Übergänge die Bedingung

$$\omega_e^2 \tau_R^2 > 1 \quad (77)$$

gut erfüllt ist. Man kann daher annehmen, daß von den Relaxations-WW, die mit der Molekülreorientierung verknüpft sind, zur EPR-Linienbreite nur die säkularen Anteile beitragen. Dazu kommt noch der Beitrag der Spin-Rotations-WW, die m_I -unabhängig ist, so daß insgesamt die EPR-Linienbreite weitgehend kernspinunabhängig wird. ²¹⁾

Das entsprechende Element R_{ee} der Relaxationsmatrix braucht also nicht berechnet zu werden, sondern kann aus der experimentellen Linienbreite im EPR-Spektrum entnommen werden. Komplizierter liegt der Fall für die Elemente von $\overline{R}$, die die NMR-Übergänge beschreiben. Setzt man voraus, daß die Lösung genügend verdünnt ist, so daß Austauscheffekte keine Rolle spielen, so kommt der Hauptbeitrag zur Relaxation der Kerne durch die Dipol-Dipol-Kopplung mit dem ungepaarten Elektron. (Die Wechsel-

21) Genauere Diskussion der Relaxations-WW in Abschnitt V

wirkung der Kerne mit der diamagnetischen Umgebung führt zu Relaxationszeiten von Sekunden, wie aus der NMR bekannt ist.)

Da die Matrix-Elemente der Dipol-Dipol-WW bekannt sind, kann man die NMR-Linienbreiten in Abhängigkeit von den Quantenzahlen I und m_I der betreffenden Zustände berechnen. 22)

Bezieht man sich zur Anpassung auf das Übergangsmatrixelement W_n , das zwei Niveaus $I=m_I=1/2$ verbindet, so kann man die Matrixelemente von $\bar{R}$ für alle möglichen Ein- und Mehr-Quantenübergänge durch W_n , W_e , I und m_I folgendermaßen ausdrücken /20,22/:

$$-R_{m_I, m_I', m_I, m_I'} = W_n \left[2I(I+1) + \frac{4}{3} (m_I - m_I')^2 - 2m_I m_I' \right] + W_e \quad (78)$$

bzw.:

$$R_{m_I, m_I \pm g, m_I \pm 1, m_I \pm 1} = W_n \cdot f(I, \mp m_I) \cdot f(I, \mp (m_I \pm g)) \quad (79)$$

Dabei bedeuten:

I : Gesamtspinquantenzahl der Gruppe äquivalenter Kerne 23)

m_I : magnetische Quantenzahl des betreffenden Kernspinzustands

g : natürliche Zahl (1,2,3...). Sie kennzeichnet die (1,2,3...)-Quantenübergänge.

22) Übergänge zwischen Elektronenspinneiveaus (W_e) beeinflussen wegen der verkürzten Lebensdauer der NMR-Niveaus ebenfalls die NMR-Linienbreiten (Gl. (78)). Dagegen tragen alle säkularen Wechselwirkungen ($\Delta m_S=0$), die kernspinunabhängig sind, zwar drastisch zur EPR- aber nicht wesentlich zur NMR-Linienbreite bei. (Diese Wechselwirkungen lassen sich modellmäßig als fluktuierende Magnetfelder deuten, die die Lagen der Energieniveaus modulieren. Wegen der sehr viel kleineren f_i der Kerne sind daher die Effekte im Kernspinsystem um den Faktor 660 kleiner und können vernachlässigt werden.)

23) Da der Dipol-Dipol-Übergangs-Operator $\hat{I}^-$ mit $\hat{I}^z$ kommutiert, finden solche Relaxationsübergänge nur innerhalb eines Subsystems mit festem I statt. Das gilt natürlich auch für die eingestrahlt NMR-Übergänge, so daß die ganzen Betrachtungen für ein jeweils festes I durchgeführt werden können.

W_u : auf den Fall $I=m_I=1/2$ bezogene, gitterinduzierte Kernspin-
übergangsrate, die durch Dipol-Dipol-WW mit dem ungepaarten
Elektron verursacht wird.

Die Funktion $f(I, m_I)$ in Gl. (79) ist folgendermaßen definiert:

$$f(I, m_I) := \left[(I+m_I)(I-m_I+1) \right]^{1/2} . \quad (80)$$

Der Vektor $\overline{Q}$ enthält die Übergangsmomente aller direkt eingestrahlten Einquantenübergänge, multipliziert mit der jeweiligen Übergangsfrequenz ω und einem konstanten Faktor q/N . Die anderen Komponenten von $\overline{Q}$, die den zusätzlich betrachteten Mehrquantenübergängen entsprechen, werden Null gesetzt.

Als letztes müssen wir noch die Berechnung der Elemente von $\overline{S}$ diskutieren. Nach Gl. (75,76) sind sie eindeutig durch die Übergangsmomente d und die Matrix $\overline{W}$ der gitterinduzierten Übergangsraten zwischen allen Zuständen des Systems bestimmt. Nach 23) brauchen wir dabei jedoch nur die Zustände zu betrachten, die zu einem festen I gehören. Wir wollen wieder annehmen, daß die Übergänge W_e ($\Delta m_s = \pm 1$) kernspinunabhängig sind, und daß die Kernspinübergänge durch Dipol-Dipol-WW verursacht werden. Dann kann man die Raten für die erlaubten Übergänge aus den Matrixelementen des Dipol-Operators folgendermaßen berechnen:

$$W(I, m_I \rightarrow I, m_I \pm 1) = W_u \left[I(I+1) - m_I(m_I \pm 1) \right] . \quad (81)$$

Aus der vollständigen Matrix $\overline{W}$ ergeben sich dann alle benötigten Sättigungsparameter Ω . 24)

24) In der hier betrachteten Näherung für $\overline{W}$ werden also explizit alle Kreuz-Relaxationsprozesse ausgeschlossen. Da immer nur benachbarte Niveaus verknüpft werden, wird die Konstruktion der $\overline{W}$ -Matrix sehr vereinfacht. Man benutzt einfach den Satz, daß die Summe aller Übergangsraten für jedes Niveau verschwindet.

Wenn man nun die Formeln zur Konstruktion der Matrizen $\bar{R}, \bar{K}, \bar{S}$ betrachtet, so erkennt man, daß unter den oben genannten Annahmen durch die Vorgabe der EPR-Linienbreite $T_e^{-1} = -R_{ee}$, T_e^{-1} / W_e und $b = W_n / W_e$ alle Matrizenelemente absolut und relativ festgelegt sind. Mit den Meßgrößen T_e^{-1} , d_n und d_e und zwei Anpassungsparametern, die zudem in ihrer Größenordnung durch physikalische Argumente überprüfbar sind, sollten sich alle wesentlichen Erscheinungen im ENDOR-Spektrum beschreiben lassen.

IV.2.5. Kohärenzeffekte im Kernspinsystem

In dem bisher betrachteten Fall $S=I=1/2$ wird der einzig mögliche Mehrquantenübergang, der u.U. ENDOR-Linien verbreitern oder aufspalten kann, durch eine Kopplung von Elektronen- und Kernspinübergängen ermöglicht.

Existieren dagegen in einem Radikal mehrere äquidistante NMR-Übergänge ²⁵⁾, so werden auch Mehrquantenübergänge innerhalb des Kernspinsystems möglich, deren Effekt sich über den Elektronenspin im ENDOR-Spektrum nachweisen läßt. (Solche äquidistanten Übergänge erhält man z.B. in Radikalen mit Gruppen mehrerer äquivalenter Protonen.)

Die Theorie zeigt, daß man unter den üblichen experimentellen Bedingungen zwischen den Kern-Elektron (KE)- und den Kern-Kern (KK)-Kohärenzeffekten zugunsten der KK-Effekte diskriminiert. Die Bedingung für die Vernachlässigung der KE-Effekte lauten im Fall $I=S=1/2$: /20,22/

$$\begin{aligned} 1 + d_e^2 \Omega_{e,e} T_{a'a} &> d_n^2 T_{b'a} T_{a'a} \\ 1 + d_n^2 \Omega_{n,n} T_{b'a'} &> d_e^2 T_{b'a} T_{b'a'} \end{aligned} \quad (82)$$

Ähnliche Bedingungen erhält man auch für $I > 1/2$. ²⁶⁾

25) Der einfachste mögliche Fall zweier äquivalenter Protonen wurde von FREED /22/ diskutiert.

26) Experimentell kann man stets so vorgehen, daß man die MW-Leistung soweit reduziert, bis die ENDOR-Linienbreite bei kleinem NMR-Feld konstant bleibt./24/

In Gl. (82) geht wesentlich die "Linienbreite" des KE-Übergangs $T_{b'a}^{-1}$ ein. In der betrachteten Näherung großer Viskosität des Lösungsmittels ist $T_{b'a}^{-1} \approx T_{a'a}^{-1}$, da die gitterinduzierten Übergänge W_e , die nur zu $T_{a'a}^{-1}$ beitragen würden, keine Rolle spielen. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß im ENDOR-Fall ($d^2 \Delta T \approx 1$) Gl. (82) erfüllt ist.

Man kann sich die relative Wirksamkeit der KE- und KK-Effekte auch dadurch plausibel machen, daß man die Intensität der jeweiligen Mehrquantenübergänge mit den zugehörigen Linienbreiten vergleicht. Da die Übergangsmomente für beide im wesentlichen gleich sind, während die NMR-Linienbreite kleiner als die EPR-Linienbreite ist, kann man den Effekt im Kernspinsystem besser auflösen und der Nachweis einer Linienaufspaltung für ein vorgegebenes Feld wird einfacher.

HYDE, FREED und Mitarbeiter haben am neutralen Coppinger-Radikal /22/ bereits mit ihrem gepulsten ENDOR-Spektrometer /3/ KK- und KE-Kohärenzeffekte nachgewiesen und diskutiert. In diesem Radikal koppelt das ungepaarte Elektron mit einer Gruppe von vier äquivalenten Protonen und einem einzelnen Proton. Es war also einfach möglich, KK- und KE-Effekte getrennt nachzuweisen. Die genannten Autoren haben die Meßwerte mit aus Gl. (73) berechneten Kurven verglichen und fanden zumindest gute qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Quantitativ war die Übereinstimmung weniger zufriedenstellend, obwohl die berechneten ²⁷⁾ und gemessenen ENDOR-Linienaufspaltungen durch KK-Kohärenz ((120[±]30) kHz bzw. (80[±]10) kHz) noch innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten. Da ein absoluter Frequenzmaßstab für die berechneten Linien nicht angegeben wurde, war es nicht möglich, die

27) Wahrscheinlich waren die von HYDE erreichten NMR-Felder am Probenort kleiner als die angegebenen (20[±]5) Gauss. Da die Aufspaltung linear mit B_{NMR} geht (wie Theorie und eigene Messungen zeigen), kann man umgekehrt schließen, daß die damals erreichten NMR-Amplituden bei 13 Gauss lagen.

experimentellen und theoretischen Linienformen direkt zu vergleichen.

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob die theoretisch vorhergesagten Kohärenzeffekte auch für kontinuierliche NMR-Felder auftreten, und ob sich bis zu hohen NMR-Feldern (35 Gauss) eine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment herstellen läßt. Die Untersuchungen sollten dabei auf den für die Zuordnung von HFS-Konstanten zu bestimmten Molekülpositionen besonders wichtigen KK-Effekt beschränkt werden /24/.

Wir haben zur Messung das Spinsystem des PNT gewählt, weil sich dieses Radikal

- 1) leicht stabil erzeugen läßt und
- 2) je eine Gruppe mit einer geraden und ungeraden Anzahl von äquivalenten Protonen enthält.

FREED konnte an Hand berechneter Kurven zeigen, daß ENDOR-Linien-aufspaltung durch KK-Kohärenz i.a. nur für EPR-Übergänge zwischen Zuständen mit $m_I = 0$ beobachtet werden kann /22/. Dieses Verhalten wird plausibel, wenn man die Symmetrie des Niveau-Schemas beachtet: Nach unserer Definition beschreiben die Z''_{ij} die Netto-Absorption des Übergangs zwischen den Niveaus i und j . Bei ENDOR-Experimenten weist man nun nicht die NMR-Absorption nach, sondern untersucht den Einfluß der induzierten Kernübergänge auf die Ent-sättigung des EPR-Übergangs. Wir betrachten als Beispiel den Fall $I=1$ (d.h. den einfachsten Fall, bei dem KK-Kohärenz auftreten kann), dessen Niveau-Schema in Bild 9 dargestellt ist. Strahlt man den EPR-Übergang zwischen den Zuständen 3,4 ein, so kann eine Ent-sättigung nur eintreten, wenn die betragsmäßig gleichen $Z''_{2,4}$ und $Z''_{4,6}$ antisymmetrisch kombiniert werden, d.h. wenn sie unterschiedliches Vorzeichen haben. ("Die eingestrahlten NMR-Übergänge verstärken dann symmetrisch gleiche Relaxationspfade".) Eine NMR-Gesamt-Absorption ist damit jedoch nicht verbunden ($\hbar\omega_n - \hbar\omega_n = 0!$). Die symmetrische Kombination der $Z''_{2,4}$ und $Z''_{4,6}$ entspricht dagegen der in der NMR nachweisbaren Leistungsabsorption, die jedoch nicht zur Ent-sättigung der EPR beitragen kann. Der Zwei-Quanten-übergang $Z''_{2,6}$ mit seinem $\Delta m_I = 2$ ähnelt in seinem Verhalten der

symmetrischen Kombination, für ihn gelten jedoch unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten und andere Linienbreiten als für die Ein-Quantenübergänge.

Je nach relativer Wirksamkeit und Linienbreite der drei (kombinierten) induzierten Übergänge, kann also eine ENDOR-Linie aufspalten, weil die Gesamtentsättigung der EPR nicht monoton von Δ_n , der Abweichung von der exakten NMR-Resonanzfrequenz abzuhängen braucht.

Die durchgeführte Betrachtung hängt natürlich davon ab, ob die Matrixelemente von $\hat{I}_x$ zwischen 2,4 und 4,6 tatsächlich gleich sind. Wenn man nicht den EPR-Übergang 3,4 sättigt, oder wenn im allgemeinen Fall das Niveau mit $m_I=0$ im Spektrum fehlt, dann unterscheiden sich die Matrixelemente der angrenzenden NMR-Übergänge. Das hat zur Folge, daß dann i.a. alle induzierten Übergänge zur EPR-Entsättigung beitragen und daher die ENDOR-Linie keine - oder nur noch geringe - Aufspaltung zeigt. Wir erwarteten daher, daß für den Fall ungeradzahligen Gesamtkernspins, bei dem das symmetrischliegende Niveau $m_I=0$ fehlt, besondere Effekte auftreten.

IV.3.1. Anwendung der Theorie zur Deutung der Kern-Kern-Kohärenzeffekte im ENDOR-Spektrum des Perinaphthenyls (PNT)

Die Messungen des Kohärenzeffekts wurden am neutralen Radikal PNT durchgeführt. Dieses Radikal hat zwei Gruppen äquivalenter Protonen (s. Bild 6). Zur HFS-Aufspaltungskonstante $a_1=2,010$ Gauss gehören 3 Protonen, zur HFS-Konstante $a_2=6,262$ Gauss insgesamt 6 Protonen. ²⁸⁾

28) Die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur, bei der das verwendete Lösungsmittel Licristal - Phase IV - seinen nematischen Bereich hat. Die angegebenen Aufspaltungskonstanten entsprechen den Meßwerten am PNT in der nematischen Phase des pp'-Azoxyanisols/25/.

Man kann die Kohärenzeffekte für die beiden Gruppen dadurch getrennt messen, daß man auf die ENDOR-Linien entsprechender Frequenz einstellt (hier 17 bzw. 23 MHz). Bei der Auswertung der KK-Kohärenz muß man beachten, daß der Zustand eines bestimmten Radikals im Magnetfeld durch die Quantenzahlen m_s, I, m_I gekennzeichnet ist. Nun können die Spins der Protonen innerhalb einer äquivalenten Gruppe zu unterschiedlichem Gesamtspin I zusammenkoppeln:

3 Protonen : $I = 1/2, 3/2,$

6 Protonen : $I = 0, 1, 2, 3.$

Da weder die Relaxations- noch die induzierten Dipolübergänge den Gesamtspin I ändern, weil die zugehörigen Stör- bzw. Übergangsoperatoren mit I^2 kommutieren, muß man die einzelnen Fälle getrennt behandeln. Erst zum Schluß werden die berechneten Effekte entsprechend dem statistischen Gewicht der durch I gekennzeichneten Zustände zum allein nachweisbaren Gesamteffekt gemittelt.

Die statistischen Gewichte erhält man aus den bekannten binominalen Intensitätsverhältnissen im EPR-Spektrum (1:3:3:1 und 1:6:15:20:15:6:1 für 3 bzw. 6 äquivalente Protonen) durch folgende Betrachtung:

- 1) Zu den Randlinien im EPR-Spektrum mit $|m_I| = 3/2$ bzw. 3 können nur Zustände mit dem größten Wert für I beitragen. Sie erhalten das statistische Gewicht 1. In einem solchen Subzustand mit festem I kommen alle Zustände mit unterschiedlichem m_I gleich oft vor.
- 2) Die so bestimmte Zahl von Zuständen mit maximalem I zieht man von den durch Binominalverteilung gegebenen Besetzungszahlen ab. In dem verbleibenden Rest gibt dann wieder die Besetzungszahl der Zustände mit maximalem m_I das statistische Gewicht des Subzustands mit nächst kleinerem I an.

Für die betrachteten drei bzw. sechs Protonen ergeben sich so die Verhältnisse der statistischen Gewichte zu: ²⁹⁾

29) Der Zustand $I=0$ braucht nicht weiter behandelt zu werden, da keine Kopplung zwischen Kern und Elektron und keine NMR-Übergänge möglich sind.

$$(I = \frac{3}{2}) : (I = \frac{1}{2}) = 1 : 2$$

(83)

und

$$(I = 3) : (I = 2) : (I = 1) : (I = 0) = 1 : 5 : 9 : 5$$

In Abhängigkeit von der Kernspinkquantenzahl m_I des gesättigten EPR-Übergangs tragen also die I -Subzustände mit unterschiedlichen Gewichten bei.

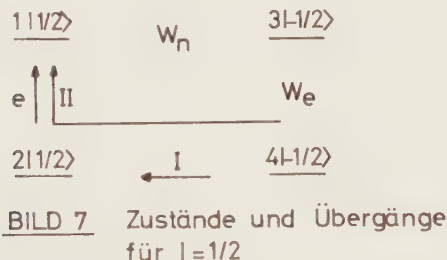
IV.3.2. Berechnung der Matrizen für den Fall drei äquivalenter Protonen

Bild 6 zeigt das EPR- und ENDOR-Spektrum des PNT.



BILD 6 EPR- und ENDOR-Spektrum des PNT

Da das EPR-Spektrum fast völlig aufgelöst ist, kann man die EPR-Resonanzbedingung für die beiden Fälle $|m_I|=3/2$ und $|m_I|=1/2$ getrennt einstellen. Wir wollen das Verhalten der ENDOR-Linien bei Sättigung der ($m_I=1/2$)-Komponente betrachten. Dazu berechnen wir getrennt die ENDOR-Linien für die Kern-Subzustände $I=1/2$ und $I=3/2$ und mitteln anschließend mit den in Gl. (83) angegebenen Verhältnissen. Der Fall $I=1/2$ wurde in Abschnitt IV.2. schon als Beispiel behandelt. Es sollen daher jetzt nur noch zusammengefaßt alle zur Rechnung benötigten Matrizen angegeben werden. Die Zustände und Übergänge werden in Bild 7 definiert.



Alle berücksichtigten induzierten Ein- und Mehrquanten-Übergänge sind darin durch Pfeile gekennzeichnet und (bis auf den sättigenden EPR-Übergang) mit römischen Zahlen nummeriert. Der betrachtete EPR-Übergang, über den auch der ENDOR-Nachweis erfolgt, ist mit e gekennzeichnet. Die Zustände des Spinsystems werden mit arabischen Zahlen bezeichnet. Die Reihenfolge der Quantenzahlen ist m_S, I, m_I . Zusätzlich eingezeichnet sind noch die gitterinduzierten Relaxationsübergangsraten zwischen den Niveaus in Einheiten von W_e und W_n . 30)

30) Um die Darstellung übersichtlich zu halten, werden die Relaxationsraten W und die Übergänge nur entweder für $m_S=1/2$ oder $-1/2$ eingezeichnet.

Entsprechend Fußnote ²⁴⁾ werden alle Kreuz-Relaxationsprozesse vernachlässigt.

Da für $I=1/2$ keine KK-Kohärenzeffekte möglich sind, werden wir in diesem Fall den sonst immer vernachlässigten Kern-Elektron-Zweiquantenübergang II, der zu KE-Kohärenz führt, mitberücksichtigen.

Die Matrizen $\bar{K}, \bar{S}, \bar{R}$ haben die Dimension drei (Δ Zahl der Übergänge), die Matrix $\bar{W}$ ist von der Dimension vier (Δ Zahl der Zustände).

Entsprechend Abschnitt IV.2.4. werden die Größen $-T_e^{-1} = R_{ee}$, d_n , d_e , W_e und W_n als Meßgrößen bzw. Anpassungsparameter vorgegeben.

Es erweist sich als zweckmäßig für die spätere Berechnung der Zustände $I, m_I \neq 1/2$, die Abhängigkeit der Kern-Relaxationsübergangsraten und der Übergangsmomente von I und m_I abzuspalten und sich auf die Größen W_n und d_n im System $I=m_I=1/2$ zu beziehen: ³¹⁾

$$W_{(I, m_I \rightarrow I, m_I \pm 1)} = W_n [I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)] \quad , \quad (81a)$$

und

$$d_{(I, m_I \rightarrow I, m_I \pm 1)} = d_n [I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)]^{1/2} \quad . \quad (84)$$

Das Übergangsmoment d_n hängt dann nur noch vom NMR-Feld und von γ_i ab:

$$d_n = \frac{1}{2} \cdot \gamma_i \cdot B_{NMR} \quad . \quad (85)$$

Für Protonen hat γ_i den Wert 4,3 kHz/Gauss.

31) Die anfänglich verwendete Definition (61) der Übergangsmomente enthält noch explizit die Matrixelemente der Operatoren $\hat{I}$ - bzw. $\hat{S}$ -. In dem zunächst behandelten Beispiel $I=S=1/2$ haben diese Matrixelemente den Wert 1, so daß die Formeln mit d_n und d_e ohne Änderung gültig bleiben.

W_n ist für die betrachtete Gruppe von Protonen eine Konstante, die nach /22/

$$W_n = \frac{1}{2} j^{DD}(0) \quad (86)$$

nur noch von der spektralen Dichte (bei $\omega=0$) der anisotropen Dipol-Dipol-WW zwischen Kern und Elektron abhängt und die sich im Prinzip nach den Formeln von McCONNELL und STRATHDEE /80/ und FRAENKEL /76/ ausrechnen läßt, wenn man die Verteilung des ungepaarten π -Elektrons im Radikal kennt. Mit diesen Abkürzungen ergeben sich dann folgende Matrizen für $I = 1/2$: (Es müssen alle entsprechenden Werte in Hz, nicht in Winkelfrequenzen eingesetzt werden.)

	e	I	II		e	I	II
e	R_{ee}	0	0	e	Δ_e	0	d_n
$\bar{R}=I$		$-23W_n - W_e$	0	$\bar{R}=I$		Δ_n	$-d_e$
II			R_{ee}	II			$\Delta_e + \Delta_n$

	e	I	II
e	$d_e^2 \Omega_{e,e}$	$d_e d_n \Omega_{e,I}$	0
$\bar{S}=I$		$d_n^2 \Omega_{I,I}$	0
II			0

$$\bar{Q} = \frac{\hbar}{4kT} \cdot \begin{pmatrix} d_e v_e \\ d_n v_n \\ 0 \end{pmatrix}$$

Da alle Matrizen symmetrisch sind, wird jeweils nur die obere Dreiecksmatrix angegeben.

In der Rechnung wird das Verhältnis

$$\frac{w_n}{w_e} =: b \quad (87)$$

als Anpassungsparameter verwendet. Daher braucht man die Matrix $\bar{W}$ nur in Einheiten von b anzugeben. Die nach Gl. (76) berechneten Sättigungsparameter ändern sich dadurch nicht.

	1	2	3	4
1	1+b	-1	-b	0
2		1+b	0	-b
3			1+b	-1
4				1+b

Die Zustände und Übergänge im Subsystem $I=3/2$ sind in Bild 8 definiert. (Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Quantenzahlen m_s und I bei der Bezeichnung der Zustände weggelassen.)

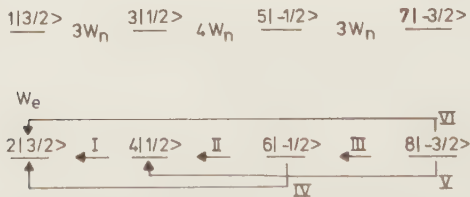


BILD 8 Zustände und Übergänge
für $I = 3/2$

Mit diesen Bezeichnungen haben die Matrizen folgende Form:

	e	I	II	III	IV	V	VI
e	$R_{e,e}$	0	0	0	0	0	0
I		$-5,3W_n - W_e$	$2\sqrt{3}W_n$	0	0	0	0
II			$-8,3W_n - W_e$	$2\sqrt{3}W_n$	0	0	0
III				$-6,3W_n - W_e$	0	0	0
IV					$-10,3W_n - W_e$	$3W_n$	0
V						$-10,3W_n - W_e$	0
VI							$-16,5W_n - W_e$

	e	I	II	III	IV	V	VI
e	Δ_e	0	0	0	0	0	0
I		Δ_n	0	0	$2d_n$	0	0
II			Δ_n	0	$-\sqrt{3}d_n$	$\sqrt{3}d_n$	0
III				Δ_n	0	$-2d_n$	0
IV					$2\Delta_n$	0	$\sqrt{3}d_n$
V						$2\Delta_n$	$-\sqrt{3}d_n$
VI							$3\Delta_n$

$$\bar{Q} = \frac{\hbar}{8kT} \left(d_e v_e; \sqrt{3}d_n v_n; 2d_n v_n; \sqrt{3}d_n v_n; 0; 0; 0 \right)$$

	e	I	II	III	IV	V	VI
$\bar{S} =$	$\Omega_{ee} d_e^2$	$\Omega_{eI} d_e d_n$	$\Omega_{eII} d_e d_n$	$\Omega_{eIII} d_e d_n$	0	0	0
I		$3\Omega_{II} d_n^2$	$2\sqrt{3}\Omega_{I II} d_n^2$	$3\Omega_{I III} d_n^2$	0	0	0
II			$4\Omega_{II II} d_n^2$	$2\sqrt{3}\Omega_{II III} d_n^2$	0	0	0
III				$3\Omega_{III III} d_n^2$	0	0	0
IV					0	0	0
V						0	0
VI							0

	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{W} =$	1+3b	-1	-3b	0	0	0	0	0
2		1+3b	0	-3b	0	0	0	0
3			1+7b	-1	-4b	0	0	0
4				1+7b	0	-4b	0	0
5					1+7b	-1	-3b	0
6						1+7b	0	-3b
7							1+3b	-1
8								1+3b

IV.3.3. Berechnung der Matrizen für den Fall sechs äquivalenter Protonen

Die Gruppe der 6 äquivalenten Protonen muß in ihrem Kohärenzverhalten durch Matrizen für die Subzustände $I=3,2,1$ ²⁹⁾ beschrieben werden. Setzt man die Summe der statistischen Gewichte der Zustände $I=3,2,1$ gleich eins, so ergibt sich für den Beitrag des Zustands $I=3$ zur Entsättigung des EPR-Übergangs $m_I=0$ der Wert 0,067. Da die Rechnungen zeigen, daß die Kohärenzaufspaltung wesentlich durch die Zweiquantenübergänge bestimmt wird, d. h. daß höhere Quantenübergänge am qualitativen Bild der ENDOR-Linien nichts mehr ändern, wurden im Subzustand $I=3$ nur diese Zweiquantenübergänge mitberücksichtigt. Damit wurde die Dimension der Matrizen für diesen Zustand, der am wenigsten zur ENDOR-Linie beiträgt, reduziert und der Rechenaufwand in vernünftigen Grenzen gehalten. Die vernachlässigten Übergänge sind auch im Niveauschema nicht mitaufgeführt.

Auf den folgenden Seiten werden in der Reihenfolge $I=1,2,3$ die Matrizen dargestellt. Bild 9 zeigt das Niveauschema für $I = 1$.

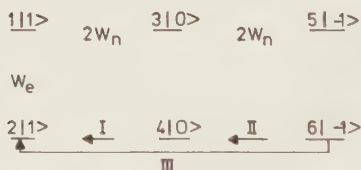


BILD 9 Zustände und Übergänge
für $I = 1$

	e	I	II	III
e	Δ_e	0	0	0
I		Δ_n	0	$\sqrt{2}d_n$
II			Δ_n	$-\sqrt{2}d_n$
III				$2\Delta_n$

	e	I	II	III
e	$\Omega_{e,e}d_e^2$	$\Omega_{e,I}d_e d_n \sqrt{2}$	$\Omega_{e,II}d_e d_n \sqrt{2}$	0
I		$\Omega_{I,I}d_n^{2,2}$	$\Omega_{I,II}d_n^{2,2}$	0
II			$\Omega_{II,II}d_n^{2,2}$	0
III				0

$$\overline{Q} = \frac{\hbar}{6kT} \left(d_e v_e; \sqrt{2} d_n v_n; \sqrt{2} d_n v_n; 0 \right)$$

	e	I	II	III
e	$R_{e,e}$	0	0	0
I		$-4,3W_n - W_e$	$2W_n$	0
II			$-4,3W_n - W_e$	0
III				$-7,3W_n - W_e$

$\overline{W} =$

	1	2	3	4	5	6
1	$1+2b$	-1	$-2b$	0	0	0
2		$1+2b$	0	$-2b$	0	0
3			$1+4b$	-1	$-2b$	0
4				$1+4b$	0	$-2b$
5					$1+2b$	-1
6						$1+2b$

In Bild 10 wurden die Übergänge für den Fall $I = 2$ definiert

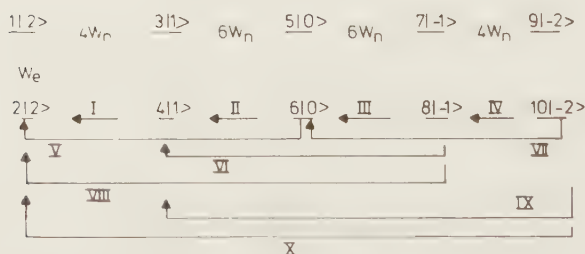


BILD 10 Zustände und Übergänge
für $I = 2$

$$\bar{Q} = \frac{\hbar}{10kT} \cdot \left(d_e v_e; 2 d_n v_n; \sqrt{6} d_n v_n; \sqrt{6} d_n v_n; 2 d_n v_n; 0; 0; 0; 0; 0; 0 \right)$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	$1+4b$	-1	-4b	0	0	0	0	0	0	0
2		$1+4b$	0	-4b	0	0	0	0	0	0
3			$1+10b$	-1	-6b	0	0	0	0	0
4				$1+10b$	0	-6b	0	0	0	0
5					$1+12b$	-1	-6b	0	0	0
6						$1+12b$	0	-6b	0	0
7							$1+10b$	-1	-4b	0
8								$1+10b$	0	-4b
9									$1+4b$	-1
10										$1+4b$

$\overline{W} =$

	e	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
e	$d_{e,e}^2 \Omega$	$2d_{n,e,e}^2 \Omega$	$\sqrt{6}d_{n,e,e}^2 \Omega$	$\sqrt{6}d_{n,e,e}^2 \Omega$	$2d_{n,e,e}^2 \Omega$	0	0	0	0	0	0
I		$4d_{n,I,I}^2 \Omega$	$2\sqrt{6}d_{n,I,I}^2 \Omega$	$2\sqrt{6}d_{n,I,I}^2 \Omega$	$4d_{n,I,I}^2 \Omega$	0	0	0	0	0	0
II			$6d_{n,II,II}^2 \Omega$	$6d_{n,II,II}^2 \Omega$	$2\sqrt{6}d_{n,II,II}^2 \Omega$	0	0	0	0	0	0
III				$6d_{n,III,III}^2 \Omega$	$2\sqrt{6}d_{n,III,III}^2 \Omega$	0	0	0	0	0	0
IV					$4d_{n,IV,IV}^2 \Omega$	0	0	0	0	0	0
V						0	0	0	0	0	0
VI							0	0	0	0	0
VII								0	0	0	0
VIII									0	0	0
IX										0	0
X											0

$\bar{S} =$

	e	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
e	$R_{e,e}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
I			$-123W_H W_e$	$\sqrt{60}W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
II			$-203W_H W_e$	$\sqrt{20}W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
III			$-243W_H W_e$	$12W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
IV			$-243W_H W_e$	$\sqrt{20}W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
V			$-203W_H W_e$	$\sqrt{60}W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
VI			$-123W_H W_e$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VII			$-193W_H W_e$	$\sqrt{72}W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
VIII			$-253W_H W_e$	$\sqrt{20}W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
IX			$-273W_H W_e$	$\sqrt{20}W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
X			$-253W_H W_e$	$\sqrt{72}W_H$	0	0	0	0	0	0	0	0
XI			$-193W_H W_e$	0	0	0	0	0	0	0	0	0

$\bar{R} =$

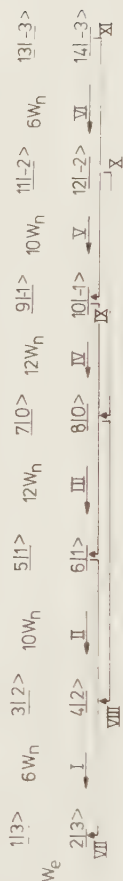


BILD 11 Zustände und Übergänge für $l = 3$

$\bar{K} =$

	e	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
e	Δ_e	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
I		Δ_n	0	0	0	0	0	$\sqrt{10}d_n$	0	0	0	0
II			Δ_n	0	0	0	0	$-\sqrt{6}d_n$	$\sqrt{12}d_n$	0	0	0
III				Δ_n	0	0	0	0	$-\sqrt{10}d_n$	$\sqrt{12}d_n$	0	0
IV					Δ_n	0	0	0	0	$-\sqrt{12}d_n$	$\sqrt{10}d_n$	0
V						Δ_n	0	0	0	0	$-\sqrt{12}d_n$	$\sqrt{6}d_n$
VI							Δ_n	0	0	0	0	$-\sqrt{10}d_n$
VII								$2\Delta_n$	0	0	0	0
VIII									$2\Delta_n$	0	0	0
IX										$2\Delta_n$	0	0
X											$2\Delta_n$	0
XI												$2\Delta_n$

$$\bar{Q} = \frac{\hbar}{14kT} \left(de^Ve; \sqrt{6}dn^Vn; \sqrt{10}dn^Vn; \sqrt{12}dn^Vn; \sqrt{10}dn^Vn; \sqrt{6}dn^Vn; 0; 0; 0; 0; 0 \right)$$

	e	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
e	$d_e^{2\Omega} e, e$	$d_e^{2\Omega} e, I$	$d_e^{2\Omega} \sqrt{10} \Omega_e, II$	$d_e^{2\Omega} \sqrt{12} \Omega_e, III$	$d_e^{2\Omega} \sqrt{12} \Omega_e, IV$	$d_e^{2\Omega} \sqrt{10} \Omega_e, V$	$d_e^{2\Omega} \sqrt{6} \Omega_e, VI$					
I	$6d_n^{2\Omega} I, I$		$\sqrt{60} d_n^{2\Omega} I, II$	$\sqrt{72} d_n^{2\Omega} I, III$	$\sqrt{72} d_n^{2\Omega} I, IV$	$\sqrt{60} d_n^{2\Omega} I, V$	$6d_n^{2\Omega} I, VI$					
II		$10d_n^{2\Omega} II, I, II$		$\sqrt{120} d_n^{2\Omega} II, III$	$\sqrt{120} d_n^{2\Omega} II, IV$	$10d_n^{2\Omega} II, V$	$\sqrt{60} d_n^{2\Omega} II, VI$					
III				$12d_n^{2\Omega} III, III$	$12d_n^{2\Omega} III, IV$	$\sqrt{120} d_n^{2\Omega} III, V$	$\sqrt{72} d_n^{2\Omega} III, VI$					
IV					$12d_n^{2\Omega} IV, IV$	$\sqrt{120} d_n^{2\Omega} IV, V$	$\sqrt{72} d_n^{2\Omega} IV, VI$					
V						$10d_n^{2\Omega} V, V$	$\sqrt{60} d_n^{2\Omega} V, VI$					
VI							$6d_n^{2\Omega} VI, VI$					
VII												
VIII												
IX												
X												
XI												

S =

$\overline{W} =$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1+6b	-1	-6b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2		1+6b	0	-6b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3			1+16b	-1	-10b	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4				1+16b	0	-10b	0	0	0	0	0	0	0	0
5					1+22b	-1	-12b	0	0	0	0	0	0	0
6						1+22b	0	-12b	0	0	0	0	0	0
7							1+24b	-1	-12b	0	0	0	0	0
8								1+24b	0	-12b	0	0	0	0
9									1+22b	-1	-10b	0	0	0
10										1+22b	0	-10b	0	0
11											1+16b	-1	-6b	0
12												1+16b	0	-6b
13													1+6b	-1
14														1+6b

7.1..Diskussion der Anpassungsparameter und der Näherungen in der Theorie

Im folgenden Abschnitt werden die gemessenen ENDOR-Linien des PNT den nach der FREEDSchen Theorie berechneten Kurven gegenübergestellt. Es sollen daher zunächst die physikalischen Bedeutungen und die Grenzen der Variationsbereiche der beiden Anpassungsparameter $b = \omega_n / \omega_e$ und T_e^{-1} / ω_e diskutiert werden. Alle anderen bei der Rechnung verwendeten Parameter (T_e^{-1} , B_{NMR} , B_{MW} , Maßstab der NMR-Frequenzachse) sind unangepaßte Meßgrößen³¹⁾. Zusätzlich zum Vergleich von Experiment und Theorie wurde der γ -Maßstab der berechneten Kurven auf die experimentellen Werte angepaßt, da es sich als schwierig erwies, die relative ENDOR-Intensität genauer als auf einen Faktor 2 zu messen. Da die gemessene ENDOR-Intensität mit ca. 7 % vom EPR-Signal innerhalb der experimentellen Unsicherheiten gut mit den berechneten Werten übereinstimmte, schien mir diese Vereinfachung bei der Auswertung zulässig.

Die unangepaßte Meßgröße B_{NMR} allein bestimmt schon im wesentlichen die Größe der Linienaufspaltung. Mit den Anpassungsparametern ω_n / ω_e und T_e^{-1} / ω_e variiert man dagegen nur die NMR-Liniensbreite und das Mischungsverhältnis der Beiträge der Linien mit unterschiedlichem I , was die Auflösung des Effekts beeinflusst. Der Variationsbereich dieser Parameter kann recht gut eingegrenzt werden. Betrachten wir dazu zunächst den Wert $b = \omega_n / \omega_e$. Den größten relativen ENDOR-Effekt für ein System mit Gesamtkernspin I erhält man für /22/:

$$b \approx \frac{1}{I(I+1)} \quad (88)$$

unter der Voraussetzung verschwindender Kreuz-Relaxation. Da

³¹⁾ Das MW-Feld im Resonator wurde nach der Methode der "perturbing spheres" gemessen, wie sie z. B. in Ref. 22 beschrieben ist.

das experimentell beobachtete relative ENDOR-Signal in der Nähe des theoretischen Optimums liegt, und andererseits die Signalgröße in der Nähe des Optimums nahezu linear von b bzw. $1/b$ abhängt, kann man den Variationsbereich von b auf Grund der gemessenen ENDOR-Intensität auf $0,1 \dots 1$ einschränken.

Der Variationsbereich von T_e^{-1}/W_e kann ebenfalls auf Grund experimenteller Daten abgeschätzt werden. Zur Beobachtung von ENDOR wird der betreffende EPR-Übergang angesättigt, d. h. es gilt:

$$d_e^2 \cdot \Omega_{ee} \cdot T_e \approx 1 \quad . \quad (89)$$

Nun sind sowohl das MW-Feld als auch die homogene EPR-Linienbreite bis auf einen Faktor 2 bekannt. Ω_{ee} - der Sättigungsparameter des betreffenden Übergangs - ist mit W_e über die Beziehung

$$\Omega_{ee} = \text{const.} \cdot W_e^{-1} \quad (90)$$

verknüpft, wobei die Konstante in den meisten Fällen zwischen 0,2 und 1 liegt /20/. Setzt man die später angegebenen experimentellen Werte für T_e und d_e ein, so erhält man unter Berücksichtigung der Meßfehler einen Variationsbereich für T_e^{-1}/W_e zwischen 5 und 100.

Diese hohen Werte überraschen etwas, da man bei Messungen an hochaufgelösten EPR-Spektren organischer Radikale in Lösung häufig $T_e^{-1} \approx W_e$ findet /53/. Betrachtet man jedoch die wirksamen Relaxationsprozesse genauer, so kann man verstehen, daß die Forderung $W_n/W_e \approx 1$ (für große relative, d. h. auf das EPR-Signal bezogene ENDOR-Signale) i. a. ein Verhältnis T_e^{-1}/W_e der oben abgeschätzten Größe erzwingt. Im Folgenden werden die für eine stark verdünnte Radikallösung relevanten Relaxationsprozesse aufgeführt und bezüglich ihrer Beiträge zu T_2' (Modulation der Niveaus) und W (Übergänge zwischen den Niveaus) untersucht. ³²⁾

32) Für ein 2-Niveau-System gilt $-R_{ee} = T_2'^{-1} = T_2'^{-1} + W_e$. Diese Beziehung kann für kompliziertere Fälle verallgemeinert werden/20/.

Es sind dies:

- 1) anisotrope Zeeman-Wechselwirkung
- 2) Spin-Rotations-Wechselwirkung
- 3) anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung
- 4) Modulation der isotropen HFS

Alle Wechselwirkungstypen führen sowohl für das ungepaarte Elektron als auch für die Kerne zu Relaxation. Allerdings kann man für die Protonen der hier betrachteten π -Systeme in guter Näherung annehmen, daß nur die anisotrope Dipol-Dipol-WW und die Modulation der isotropen HFS wesentliche Relaxationsbeiträge liefern. (Diejenigen Wechselwirkungen, die nicht über das ungepaarte Elektron laufen - wie Spin-Rotations-WW und anisotrope Zeeman-WW - führen nur zu NMR-Linienbreiten von einigen Hertz.) Im speziellen Fall des neutralen, starren Radikals PNT kann man zusätzlich annehmen, daß die Modulation der isotropen HFS keine Rolle für die Relaxation spielt. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß im experimentellen EPR-Spektrum keine Anzeichen für einen alternierenden oder quadratisch vom m_I abhängenden Linienbreiteneffekt zu erkennen sind /72/. Die verbliebenen wirksamen Relaxationsmechanismen werden nun im einzelnen (speziell bezüglich ihres Temperaturverhaltens) untersucht.

- 1) anisotrope Elektron-Zeeman-Wechselwirkung (anisotrope g -Tensor-Wechselwirkung)

Der Hamiltonoperator der anisotropen Zeeman-WW lautet:

$$\hat{H}^Z(t) = \beta_e \cdot \hat{B}_0 \cdot \vec{g}(t) \cdot \hat{S} \quad . \quad (91)$$

Der g -Tensor $\vec{g}$ ist bezüglich des molekülfesten Koordinatensystems definiert. Die Relaxation erfolgt über die zeitliche Modulation der Wechselwirkung durch die Molekülreorientierung unter Einfluß der Stöße mit dem Lösungsmittel. Die charakteristische Zeitkonstante dieses Relaxationsvorgangs ist die Rotationskorrelationszeit τ_R , die nach dem STOKES-EINSTEIN-

Modell mit der Viskosität und Temperatur der Lösung über

$$\tau_R = \frac{4 \pi r^3 \eta}{3 k T} \quad (92)$$

zusammenhängt /56/ ³³⁾. (η =Viskosität, T =absolute Temperatur in K, r =eff. Molekülradius, k =Boltzmannkonstante). Zerlegt man den Relaxations-Hamiltonoperator nach irreduziblen Tensoroperatoren, um die Matrixelemente der REDFIELD-Matrix und damit die Relaxationszeiten zu berechnen, so erhält man vom Anteil der Spinoperatoren die Terme $\hat{B}_0 \hat{S}_z$ und $\hat{B}_0 \hat{S}_x$ /44/. Der erste Term ist diagonal bezüglich der Eigenzustände des statischen Hamiltonoperators (säkularer Anteil). Daher ist bei der Berechnung von $\bar{R}$ (Gl. (37-41)) die Fouriertransformierte an der Stelle $\omega=0$ der Autokorrelationsfunktion des Störoperators zu bilden. Im Gegensatz dazu verbindet der zweite Term Zustände mit $\Delta E/\hbar \approx 10^{11} \cdot \text{sec}^{-1}$ (EPR, X-Band), d. h. diese Anteile von $\hat{H}^Z(t)$ sind nichtsäkular.

Wegen des als exponentiell angenommenen zeitlichen Verlaufs der Korrelationsfunktion gibt es zwischen den Fouriertransformierten - und damit zwischen den Beiträgen zur reziproken Relaxationszeit - folgende Beziehung:

$$J(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \cdot J(0) \quad (93)$$

Man sieht, daß es durch Verlängern der Korrelationszeit τ_R möglich ist, die Wirksamkeit des betrachteten Relaxationsvorgangs im wesentlichen auf T_2' -Prozesse (d.h. säkulare Prozesse, die nur die Energieniveaus modulieren) zu beschränken. Übergänge im Elektronenspinsystem ($\approx \nu_e$, d.h. T_1 -Prozesse)

33) Die Annahme des exponentiellen zeitlichen Abklingens der Autokorrelationsfunktion der Molekülorientierung mit einer einzigen Zeitkonstante τ_R , die durch die angegebene Formel berechnet werden kann, setzt eine isotrope, diffusive Reorientierung des Radikals voraus. Die nach Gl. (92) berechneten τ_R sind i.a. in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn man den effektiven Radius des Radikals mit einem Korrekturfaktor zwischen 0,2 und 1 anpaßt /81/.

werden entsprechend immer seltener, da die spektrale Dichte der Störung an der Stelle benötigter Frequenz nach Gl. (93) immer mehr abnimmt.

Umfangreiche Messungen von Relaxationszeiten unterschiedlicher Radikale in verschiedenen Lösungsmitteln haben gezeigt, daß bis auf ganz wenige Ausnahmen mit extrem niedriger Viskosität (z. B. flüssiges Ammoniak) $\omega_e^2 \cdot \tau_R^2 \gg 1$ bei Zimmertemperatur zu erwarten ist /82/. Das bei den hier beschriebenen Messungen verwendete Lösungsmittel Licristal - Nematische Phase IV - hat bei Zimmertemperatur eine Viskosität, die etwa der des Paraffins entspricht. Selbst ohne genaue Messung kann man daher sicher voraussetzen, daß $\omega_e^2 \cdot \tau_R^2 \gg 1$ ist, und daß daher $T_e^M / W_e \gg 1$ für diesen Relaxationsprozeß gilt.

2) Spin-Rotations-Wechselwirkung

Die Bedeutung der Spin-Rotations-WW für die Relaxation freier Radikale in Lösung wurde vor allem durch die Untersuchungen von KIVELSON et al. nachgewiesen /48,49,81/. Der Hamiltonoperator der Spin-Rotations-WW lautet:

$$\hat{H}^{SR}(t) = \hat{J}(t) \cdot \bar{C}(t) \cdot \hat{S} \quad , \quad (94)$$

wobei $\hat{S}$ der Elektronenspin-Operator, $\hat{J}$ der Drehimpulsoperator des Moleküls und $\bar{C}$ der Spin-Rotations-WW-Tensor ist.

Diese Wechselwirkung kann zu Relaxation führen, weil $\hat{J}$ in der Flüssigkeit durch Stöße moduliert wird. Außerdem ist $\bar{C}$, der WW-Tensor, orientierungsabhängig und wird daher ebenfalls zeitlich moduliert. Klassisch betrachtet erzeugen die wegen der Molekülrotation bewegten Ladungen ein Magnetfeld, das vom Drehimpuls abhängt und das mit dem magnetischen Moment des Elektrons und natürlich auch mit dem der Kerne wechselwirkt /83/.

Eine Beschreibung des Relaxationsprozesses wird dadurch erschwert, daß für den WW-Tensor $\bar{C}$ und den Drehimpuls $\hat{J}$ unterschiedliche Zeitabhängigkeiten in der Flüssigkeit gelten können. Das wird verdeutlicht, wenn man für die Molekültre-

orientierung das Modell der diffusiven Bewegung benutzt. In diesem Fall fordert man ja, daß eine Reorientierung des Moleküls um einen endlichen Winkel durch sehr viele Stöße verursacht wird. Die Korrelationszeit τ_j für den Moleküldrehimpuls wird also sehr viel kürzer sein als die Rotationskorrelationszeit τ_R . Messungen von KIVELSON ergaben für τ_j Werte in der Größenordnung von 10^{-14} sec. Man kann daher zur Berechnung der Relaxation $\bar{C}(t)$ als quasistatisch annehmen und sieht sofort, daß im Unterschied zur anisotropen Zeeman-WW wegen der sehr kurzen τ_j auch für EPR-Übergänge die Bedingung $\omega_e^2 \cdot \tau_j^2 \ll 1$ (extreme narrowing) erfüllt ist. Man erwartet $T_2 \approx T_1$ und daher für diese Wechselwirkung ein Verhältnis $T_2^{-1}/W_e \approx 2$. /21,83/

KIVELSON konnte eine proportionale Beziehung zwischen den Abweichungen der Hauptwerte des g -Tensors vom Wert des freien Elektrons und dem WW-Tensor $\bar{C}$ aufzeigen:

Eine quantitative Berechnung von $\bar{C}$ ergibt, daß die Spin-Rotations-WW nur bei Radikalen mit stark von 2,00232 abweichenden g -Tensor-Hauptwerten mit den übrigen Relaxationsprozessen konkurrieren kann.³⁴⁾ Bei organischen π -Radikalen reiner Kohlenwasserstoffe führt die Spin-Rotations-WW nur zu geringen Beiträgen, und Abweichungen für T_2^{-1}/W_e von 1 werden durch wirksamere Relaxations-WW verursacht.

3) Anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Der Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-WW lautet:

$$\hat{H}^{DD}(t) = \hat{I} \cdot \bar{A}'(t) \cdot \hat{S} \quad , \quad (95)$$

wobei $\bar{A}'(t)$ ein "spurloser" Tensor zweiter Stufe, die Dipol-

34) Starke Relaxation durch Spin-Rotations-WW wurden bisher am ClO₂-Radikal nachgewiesen. Dieses Radikal hat folgende g -Tensor-Hauptwerte: $g_x=2,0036$ / $g_y=2,0183$ / $g_z=2,0088$ /49,84/.

Dipol-Kopplung zwischen den betrachteten Kernen und dem ungepaarten Elektron beschreibt. (Die Kopplung der Kerne untereinander ist um Größenordnungen kleiner und wird vernachlässigt.) $\bar{A}'(t)$ hängt von der Molekülorientierung relativ zum äußeren Feld ab, die charakteristische Zeitkonstante der Relaxation ist also τ_R .

Den nach irreduziblen Tensor-Operatoren zerlegten Anteil der Spin-Operatoren von $\hat{H}^{DD}(t)$ kann man in der Notation von FREED folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned}\bar{A}'^{(2,0)} &\sim \hat{I}_{iz} \cdot \hat{S}_z - \frac{1}{4} (\hat{I}_{i+} \cdot \hat{S}_- + \hat{I}_{i-} \cdot \hat{S}_+) \\ \bar{A}'^{(2,\pm 1)} &\sim (\hat{I}_{i\pm} \cdot \hat{S}_z + \hat{I}_{iz} \cdot \hat{S}_{\pm}) \\ \bar{A}'^{(2,\pm 2)} &\sim - \hat{I}_{i\pm} \cdot \hat{S}_{\pm}\end{aligned}\tag{96}$$

Wie bei der Diskussion der anisotropen Zeeman-WW kann man die einzelnen Beiträge zur Relaxation bezüglich ihres Temperatur- bzw. Viskositätsverhaltens unterscheiden, indem man nach säkularen, pseudosäkularen und nichtsäkularen Anteilen sortiert.

Zu den nichtsäkularen Anteilen gehören alle Terme mit den Operatoren $\hat{S}_{\pm}$. Sie führen zu Übergängen (w_e) zwischen den Elektronen-Zeeman-Niveaus mit Frequenzdifferenzen $\omega \approx 10^{11} \cdot \text{sec}^{-1}$. Die pseudosäkularen Anteile enthalten die Operatoren $\hat{S}_z$ in Verbindung mit $\hat{I}_{i\pm}$ und induzieren Kernspinübergänge (w_n) mit $\omega_n \approx 10^7 \cdot \text{sec}^{-1}$. Die säkularen Anteile enthalten nur die Operatoren $\hat{S}_z$ und $\hat{I}_{iz}$ und kommutieren daher mit dem statischen Hamiltonoperator. Sie tragen durch Modulation der Energieniveaus zu T_2' bei. Man sieht, daß in dem hochviskosen Lösungsmittel Licristal wegen $\omega_e^2 \tau_R^2 \gg 1$ alle nichtsäkularen Prozesse (also insbesondere Kreuz-Relaxation) zu vernachlässigen sind. Die pseudosäkularen Anteile induzieren die (sehr erwünschten) Übergänge (w_n) im Kernspinsystem. Da die Übergangsfrequenzen

bei 3000 Gauss bei nur 10^7 Hz liegen, ist immer noch $\omega_n^2 \cdot \tau_R^2 \ll 1$, und die induzierte Übergangsrate W_n ist proportional τ_R , d. h.

$$W_n \sim \frac{\eta}{T} \quad . \quad (97)$$

Da andererseits alle Relaxationsprozesse, die zu W_e beitragen (und mit τ_R verknüpft sind) wegen $\omega_e^2 \cdot \tau_R^2 \gg 1$ umgekehrt proportional zu τ_R sind, gilt:

$$W_e \sim \frac{T}{\eta} \quad . \quad (98)$$

Es wird damit verständlich, warum in hochviskosen Lösungen u. U. induzierte Kern- bzw. Elektronen-Übergangsraten gleiche Größe haben können.

Der Variationsbereich der beiden Anpassungsparameter W_n/W_e und T_e^{-1}/W_e läßt sich also nicht nur grob aus den Meßdaten (T_e^{-1} , EPR-Sättigungsbedingung und Größe des relativen ENDOR-Signals) abschätzen, sondern auch befriedigend im Rahmen einer mikroskopischen Theorie der Relaxation der betrachteten Radikale interpretieren. Es ist daher möglich, für Radikale mit anderen Kernen als Protonen, wie z. B. ^{14}N und ^{19}F mit ihren sehr großen anisotropen Dipol-Dipol-VW-Tensoren, den für ENDOR optimalen Parametersatz und damit die optimale Temperatur des Lösungsmittels vorherzusagen /16/. 35)

Bis jetzt ist unberücksichtigt geblieben, daß die ENDOR-Messungen am PNT in der nematischen Phase des flüssigen Kristalls Licristal

35) HYDE konnte ENDOR an Fluor in α -Position beobachten, indem er die Lösung aufheizte. Da der Tensor $\bar{A}'(t)$ für diesen Kern sehr groß ist, kann man wirksame Kreuz-Relaxation einschalten, wenn $\omega_e^2 \cdot \tau_R^2 \ll 1$ erfüllt ist. ENDOR kann man sehen, wenn diese Kreuz-Relaxation vergleichbar zu anderen W_e -Prozessen wird. /85/

- Nematische Phase IV - durchgeführt wurden. Dieses Lösungsmittel wurde nicht wegen seiner im Magnetfeld orientierbaren flüssig-kristallinen Phase ausgewählt, sondern weil sich bei ENDOR-Untersuchungen auch anderer Radikale zeigte, daß sich selbst bei Zimmertemperatur große relative ENDOR-Signale erzielen lassen /25/.

Andererseits beeinflußt natürlich die spezielle Struktur des flüssigen Kristalls in nematischer Phase das Relaxationsverhalten. Abweichungen vom in isotroper Phase bekannten Verhalten konnten bei Protonenrelaxationszeiten diamagnetischer Moleküle nachgewiesen und zum Teil gedeutet werden /86-88/. Wegen ihrer ^{kleinen} Beiträge zu den Relaxationszeiten erwartet man bei Radikalen wegen der sehr viel stärkeren Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron, daß diese zusätzlichen Relaxationsprozesse keinen merklichen Beitrag liefern. Im Gegensatz dazu hat sich aber gezeigt, daß in EPR-Spektren beim Übergang von isotroper zu nematischer Phase neue Linienbreiteneffekte auftreten können. Sie lassen sich deuten, wenn man als zusätzlichen Relaxationsmechanismus die Schwankungen der Orientierung des Radikals um die Vorzugsrichtung des flüssigen Kristalls zuläßt /89/. Diese Orientierungsrelaxation in nematischer Phase hängt von den anisotropen Dipol-Dipol- und Elektron-Zeeman-WW-Tensoren ab. Sie konnte bisher nur für die Vanadylkomplexe nachgewiesen werden /90, 93/. Für das betrachtete PNT können jedoch diese Effekte bei der Abschätzung der Größenordnung von W_n/W_e und T_e^{-1}/W_e sicher vernachlässigt werden.

V.2. Vergleich berechneter und gemessener ENDOR-Linien des PNT

In den Bildern 12 - 17 wird je eine typische experimentelle ENDOR-Linie der beiden Gruppen äquivalenter Protonen des PNT mit den berechneten Kurven verglichen.

Die Messungen der beiden Linien bei 17 und 23 MHz erfolgten an der gleichen Probe bei gleicher Temperatur und bei gleicher MW-

Leistung. Die experimentellen Daten, die zur Berechnung benutzt wurden, sind in Tab. 1 aufgelistet: (Die Feldstärken sind als Amplituden im rotierenden System angegeben.)

	POS. 1 (3 PROT.)	POS. 2 (6 PROT.)
B_{MW} [Gauss]	0,025(8)	0,025(8)
B_{NMR} [Gauss]	27(3)	23(2)
T_e^{-1} [kHz]	100(20)	100(20)
FM-Hub [kHz]	40(4)	25(3)

TAB. 1

In den Bildern sind die Werte der Anpassungsparameter T_e^{-1}/W_e , W_n/W_e und die Quantenzahlen I , m_I des gesättigten EPR-Übergangs angegeben. Die berechnete (gestrichelt gezeichnete) Kurve ist die gewichtete Überlagerung der ENDOR-Linien der Subzustände mit unterschiedlichem I (Gl. (83)). Zum besseren Vergleich mit den Meßwerten wurden die berechneten Kurven auf die Meßkurven normiert, d. h. der Zeichenmaßstab (in y-Richtung) wurde so gewählt, daß die Maximalauslenkungen übereinstimmten. In Richtung der Frequenzachse erfolgte jedoch keinerlei Anpassung.

Die Kurven sind in den Bildern so zusammengefaßt, daß für einen festen, vorgegebenen Wert T_e^{-1}/W_e der Parameter W_n/W_e variiert wird. Da das maximale ENDOR-Signal für einen Subzustand mit bestimmtem I ungefähr bei dem Wert $W_n/W_e = \{I \cdot (I+1)\}^{-1}$ beobachtet wird, bedeutet die Variation von W_n/W_e eine Änderung im Verhältnis der Beiträge der einzelnen Subzustände zur Gesamt-ENDOR-Linie. Als zweites wird dann der Parameter T_e^{-1}/W_e variiert. Dadurch wird das Verhältnis der säkularen zu den nichtsäkularen Beiträgen

zur Elektronen-Spin-Relaxation angepaßt. Da T_e^{-1} als Meßgröße vorgegeben ist, variiert man mit T_e^{-1}/W_e wegen $T_n^{-1} \approx W_n \approx W_e$ auch die NMR-Linienbreite.

Die berechneten ENDOR-Linien der sechs äquivalenten Protonen (Bild 12 - 14) zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von den Anpassungsparametern. Das ist auch nicht sehr verwunderlich, weil alle Subzustände $I = 1, 2, 3$ das "symmetrische" Niveau $m_I = 0$ enthalten. Somit tragen alle Subzustände im wesentlichen eine einfach aufgespaltene ENDOR-Linie bei. Die beobachtete Gesamtlinie ist also ebenfalls einfach aufgespalten, und die Variation der Parameter macht sich nur in der Auflösung des Effekts bemerkbar. Ein "bester" Satz von Anpassungsparametern läßt sich also für diese ENDOR-Linien nur schwer angeben. Jedoch scheinen die mit den Parametern $T_e^{-1}/W_e = 25$ bzw. 50 und $W_n/W_e = 0,3$ simulierten Kurven die experimentelle Kurve am besten wiederzugeben.

Die simulierten ENDOR-Linien der drei äquivalenten Protonen hängen dagegen empfindlich von den Anpassungsparametern ab. Dieses Verhalten wird dadurch verursacht, daß die Einzelbeiträge der Subzustände $I=3/2$ und $I=1/2$ zur ENDOR-Linie völlig unterschiedliche Form haben: Der Beitrag von $I=3/2$ zeigt eine Aufspaltung in drei Linien, während das Subsystem $I=1/2$ nur eine einfach aufgespaltene Linie liefert. Je nach Mischung dieser Beiträge und je nach deren Linienbreite haben also die simulierten Linien unterschiedliche Formen.

Die erreichte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die drei äquivalenten Protonen ist nicht so überzeugend wie im Fall der sechs Protonen. Allerdings zeigt die mit $T_e^{-1}/W_e = 50$, $W_n/W_e = 1/2$ simulierte Kurve (Bild 15) ebenfalls alle wesentlichen Details der Meßkurve. Die restliche Diskrepanz zwischen gemessener und berechneter Linienbreite konnte jedoch nicht gedeutet werden.

Es ist natürlich befriedigend, daß die beste Übereinstimmung für beide Meßkurven mit dem gleichen Wert T_e^{-1}/W_e erhalten wurde, denn dieser Parameter sollte ja nach unseren Annahmen unabhängig vom Kernspin (und von der Position der Kerne im Molekül) sein.

Im Gegensatz dazu ist es möglich, daß W_n für die beiden Molekülpositionen unterschiedliche Werte annimmt. Wir hatten ja vorausgesetzt, daß die Kern-Spin-Relaxation nur durch die Dipol-Dipol-WW mit dem ungepaarten Elektron verursacht wird. W_n ist daher proportional zu $j^{DD}(0)$, der spektralen Dichte der Dipol-Dipol-WW an der Frequenzstelle $\omega=0$. Der Proportionalitätsfaktor, der im wesentlichen τ_R enthält /76/, ist im starren Molekül PNT für beide Positionen gleich. Es ist daher möglich, mit Hilfe der Formeln von McCONNELL und STRATHDEE /80/ die Beiträge der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons im π -System zu den W_n der unterschiedlichen Positionen zu berechnen, wenn man die π -Spindichte als bekannt voraussetzt /76/. Die Rechnung liefert mit den Spindichten ρ_{aa} von SNYDER und AMOS /94/ für die beiden Positionen:

$$\frac{W_n(1)}{W_n(2)} \approx \frac{1}{10} \quad . \quad (99)$$

Bildet man den entsprechenden Quotienten aus den Werten des besten Satzes von Anpassungsparametern, so ergibt sich demgegenüber:

$$\frac{W_n(1)}{W_n(2)} \approx \frac{1}{0,6...1,2} \approx 1 \quad . \quad (100)$$

Bei der Berechnung von (99) wurde allerdings nur die Spindichte in den Kohlenstoff- p_z -Bahnen berücksichtigt. Kürzlich wurde von NARASIMHAN berichtet /95/, daß die Spindichten in den p_x - und p_y -Kohlenstoff-Atombahnen auch organischer π -Radikale merklich zur Dipol-Dipol-WW beitragen und nicht vernachlässigt werden können. Möglicherweise ließe sich die beobachtete Diskrepanz zwischen Anpassungsparameter und berechneten W_n beseitigen, wenn man ebenfalls die (z. B. mit dem INDO-Verfahren /96/ berechneten) Spindichten in den p_x - und p_y -Bahnen berücksichtigen würde.

In Tab. 2 sind für die beiden äquivalenten Radikalpositionen die EPR- und die NMR-Relaxationszeiten angegeben, wie sie sich

aus den Parametern der jeweils "besten" simulierten Kurve ergeben.

	POS. 1 (3 PROT.)	POS. 2 (6 PROT.)
T_{2e}^{-1} [kHz]	100	100
T_{1e}^{-1} [kHz]	8	8...16
$T_{2n}^{-1} \approx T_{1n}^{-1}$ [kHz]	4	3...5

TAB. 2

Um den Vergleich mit anderen Meßdaten von Relaxationszeiten zu erleichtern, werden in Tab. 2, abweichend von der bisherigen Notation, statt der gitterinduzierten Relaxationsübergangsraten W_n und W_e die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_{1n} und T_{1e} angegeben. T_{1e} muß aus W_e und W_n/W_e nach

$$T_{1e} = \frac{\Omega_{e,e}}{4} \quad (101)$$

berechnet werden /20,21/. T_{1n} ergibt sich dann entsprechend aus den Parametern $W_n/W_e = 0,3$ bzw. $0,5$. In ausreichender Genauigkeit kann man wegen $\omega_1 \tau_n \ll 1$ $T_{2n} \approx T_{1n}$ setzen, so daß auf die Diagonalisierung von $\bar{R}$ verzichtet wurde.

Es ist nicht möglich, verlässliche Fehlergrenzen für die auf so indirektem Weg bestimmten Relaxationszeiten anzugeben. Die Übereinstimmung mit direkt gemessenen Verhältnissen T_{1e}/T_{2e} sehr ähnlicher Radikale /91/ (wie z. B. p-Xylol, Tetracen und auch PNT) die je nach Temperatur und Lösungsmittel zwischen 3 und 10 liegen, rechtfertigt jedoch die Anwendung der Kohärenzeffekt-Messung zur Relaxationszeit-Bestimmung freier Radikale in Lösung zumindest für das PNT.

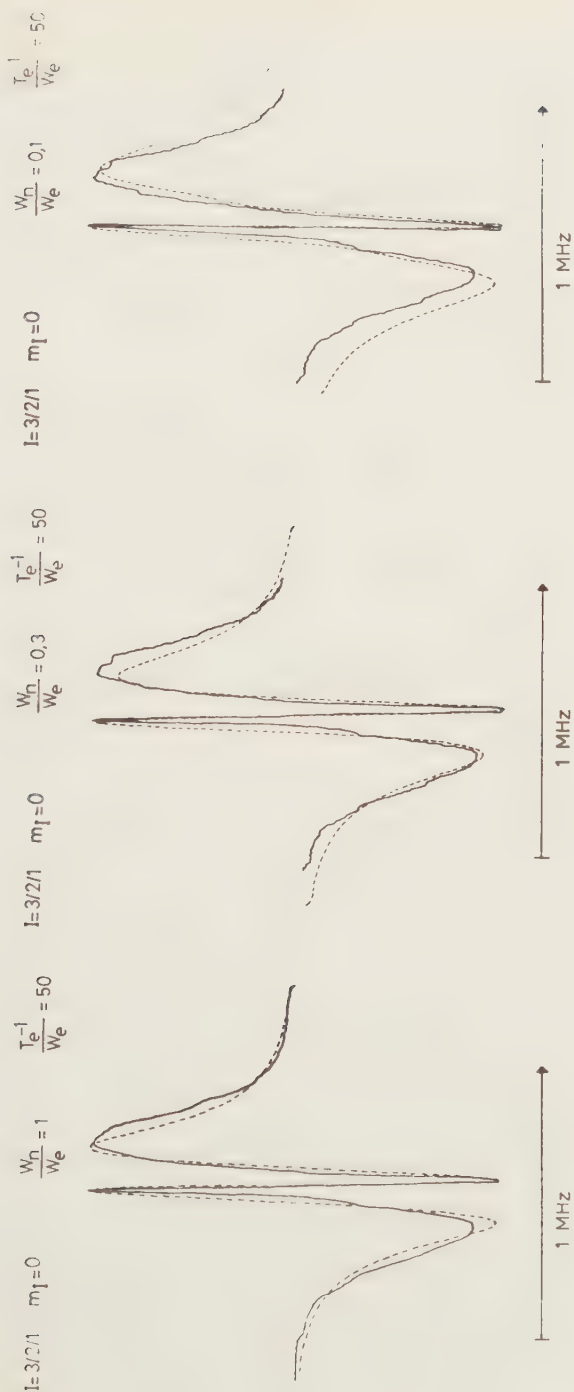


BILD 12

$$I = 3/2/1, \quad m_I = 0$$

$$\frac{W_N}{W_e} = 1, \quad \frac{T_e^{-1}}{W_e} = 25$$



$$I = 3/2/1, \quad m_I = 0$$

$$\frac{W_N}{W_e} = 0,3, \quad \frac{T_e^{-1}}{W_e} = 25$$



$$I = 3/2/1, \quad m_I = 0$$

$$\frac{W_N}{W_e} = 0,1, \quad \frac{T_e^{-1}}{W_e} = 25$$



BILD 13

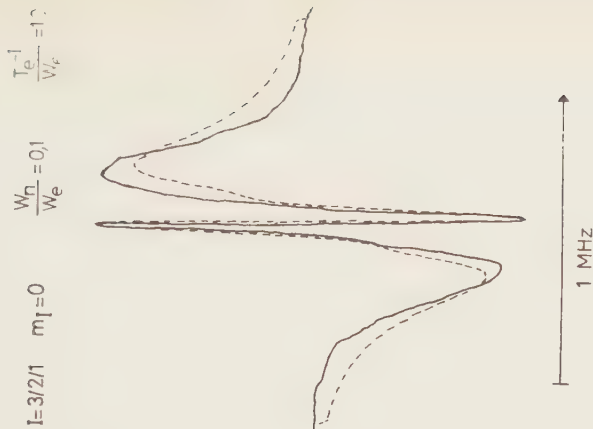
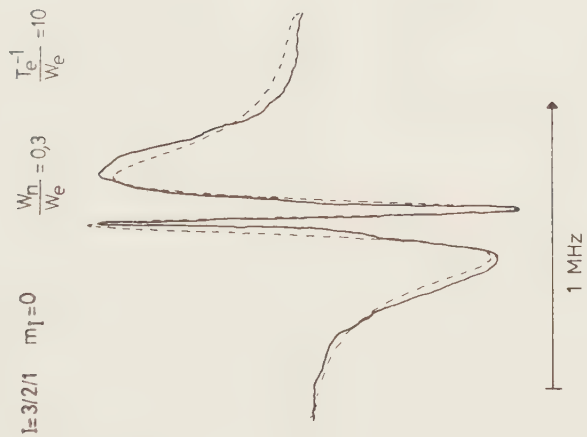
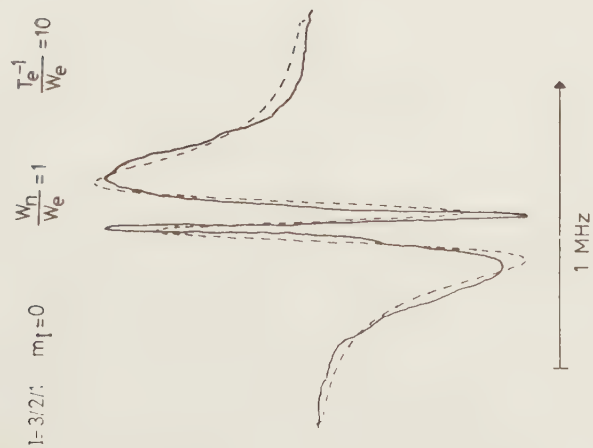
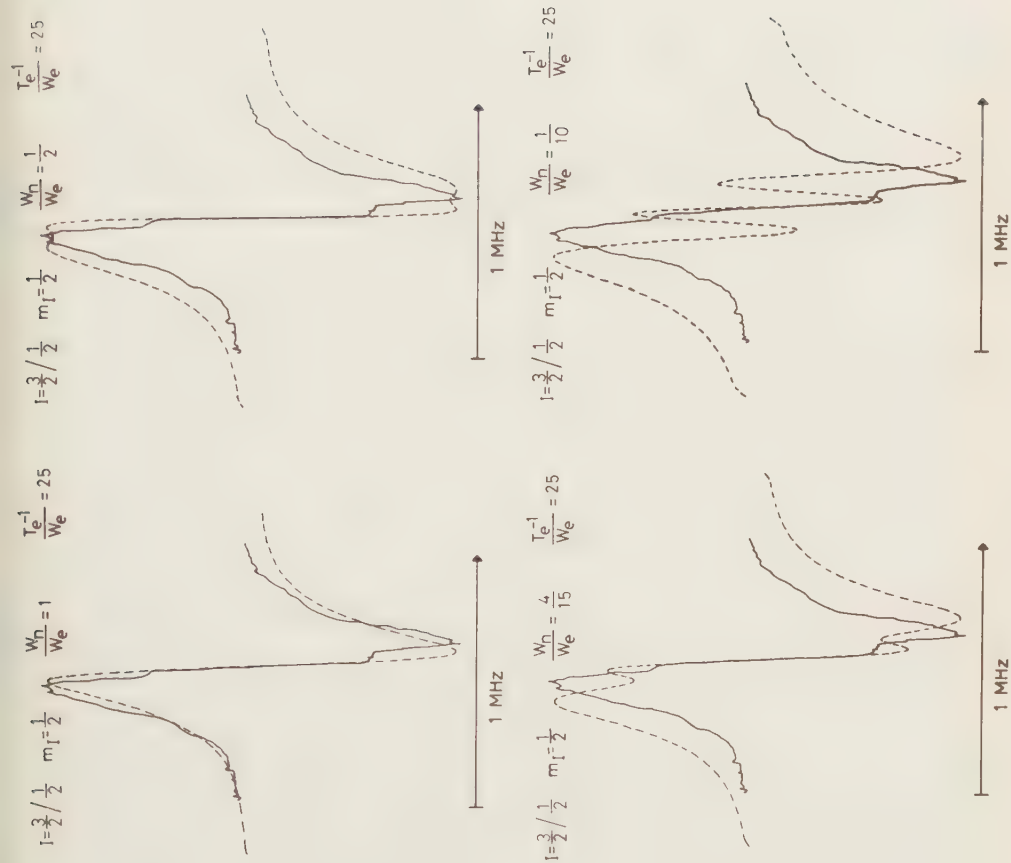


BILD 14



BILD 15

BILD 16



$$\frac{T_e^{-1}}{W_e} = 10$$

$$\frac{W_n}{W_e} = \frac{1}{2}$$

$$m_I = \frac{1}{2}$$

$$I = \frac{3}{2} / \frac{1}{2}$$

$$\frac{T_e^{-1}}{W_e} = 10$$

$$\frac{W_n}{W_e} = 1$$

$$m_I = \frac{1}{2}$$

$$I = \frac{3}{2} / \frac{1}{2}$$

1 MHz

1 MHz

$$\frac{T_e^{-1}}{W_e} = 10$$

$$\frac{W_n}{W_e} = \frac{1}{10}$$

$$m_I = \frac{1}{2}$$

$$I = \frac{3}{2} / \frac{1}{2}$$

$$\frac{T_e^{-1}}{W_e} = 10$$

$$\frac{W_n}{W_e} = \frac{4}{15}$$

$$m_I = \frac{1}{2}$$

$$I = \frac{3}{2} / \frac{1}{2}$$

1 MHz

1 MHz

V.3. Möglichkeiten zur Verallgemeinerung der Theorie

Die entscheidende Einschränkung bei der Berechnung des Kohärenzverhaltens der ENDOR-Linien des PNT wurde durch die Annahme getroffen, daß die Relaxationsmatrix für die NMR-Übergänge allein auf Grund der anisotropen Dipol-Dipol-WW berechnet werden kann. Mit dieser Annahme, die im Fall des PNT offensichtlich berechtigt war, verschafft man sich eine Rechenvorschrift zur Bestimmung der Elemente von $\bar{R}$, die dann nur von einer einzigen Konstante (W_n) abhängen. Jede zusätzliche Relaxations-WW erfordert mindestens einen zusätzlichen Anpassungsparameter, der z. B. die relative Wirksamkeit des weiteren Relaxations-Mechanismus beschreiben müßte.

Eine weitere wichtige Voraussetzung zur quantitativen Berechnung der Matrizen war die Annahme, daß die gitterinduzierten Relaxationsraten W_e für alle EPR-Linien (auch mit unterschiedlichem m_I) gleich sind. Läßt man dagegen kernspinabhängige Elektronen-Relaxation zu und läßt man auch die Einschränkung auf Dipol-Dipol-Relaxation im Kernspin-System fallen, so ist es praktisch nicht mehr möglich, die Sättigungsmatrix $\bar{S}$ zu berechnen, da man dazu alle Elemente von $\bar{W}$ angeben müßte (und nicht wie im Fall des PNT nur das Verhältnis W_n/W_e und die Matrixelemente von $\hat{I}$ -verwendet!)

Die grundsätzlich mögliche Verallgemeinerung der Theorie auf beliebig viele Relaxationsprozesse (sofern sie nur Gl. (23) erfüllen) bewirkt also sofort eine drastische Erhöhung der Zahl der Anpassungsparameter. Der Vorteil der Beschreibung des Kohärenzeffekts nach der FREEDSchen Methode liegt nun aber zweifellos in der geringen Zahl von Anpassungsparametern, die sich zudem noch physikalisch einfach deuten lassen. Es erscheint deshalb zweifelhaft, ob eine Anwendung der Kohärenz-Messungen zur Bestimmung mehrerer unterschiedlicher Relaxationsphänomene an Radikalen sinnvoll ist.

Liegt aber in einem Radikal statt der anisotropen Dipol-Dipol-WW ein anderer dominierender Kern-Relaxations-Mechanismus vor (wie z. B. Modulation der isotropen HFS), so müßte es trotz evtl. alternierender EPR-Linienbreiten möglich sein, ähnlich wie beim PNT mit wenigen Anpassungsgrößen den Kohärenz-Effekt zu beschreiben.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau eines kontinuierlich arbeitenden ENDOR-in-Lösung Spektrometers beschrieben. Ausgehend von einer phänomenologischen Theorie werden zunächst die Anforderungen an ein leistungsfähiges Spektrometer zusammengestellt, mit dem man nicht nur ENDOR-Spektren organischer Radikale in Lösung aufnehmen kann, sondern mit dem sich auch im steady-state Betrieb Kohärenzeffekte nachweisen lassen, die durch die starken eingestrahlten Wechselfelder verursacht werden. Diese Kohärenzeffekte, die in charakteristischer Weise ENDOR-Linienformen beeinflussen können, lassen sich quantitativ deuten, wenn man nach der Methode von REDFIELD und FREED /20-22,58/ die Bewegungsgleichung der Dichtematrix des Spinsystems der Radikale näherungsweise löst. Die Rechnung führt auf ein gekoppeltes lineares Differentialgleichungssystem für alle stationären, nichtverschwindenden Elemente der Dichtematrix. Das Gleichungssystem hängt u. a. von dem Relaxationsverhalten aller Übergänge und von den Frequenzen und Feldstärken der eingestrahlten Felder ab. Bei Kenntnis aller dieser Parameter ist es möglich, die EPR-Absorption eines bestimmten Übergangs als Funktion des zusätzlich eingestrahlten NMR-Übergangs (also die ENDOR-Linie) zu berechnen.

Die Verkopplung der Gleichungen des Differential-Gleichungssystems wird von der Stärke der eingestrahlten Wechselfelder bestimmt. Insbesondere in einem ENDOR-Experiment, bei dem (frequenz-) entartete NMR-Übergänge zwischen den Energie-Niveaus mehrerer äquivalenter Protonen induziert werden, kann man den Einfluß der Mehrquanten-Übergänge im Kernspinsystem auf die ENDOR-Linienform als Funktion der NMR-Feldstärke beobachten. Diese Mehrquanten-Übergänge lassen sich durch nichtverschwindende Nebendiagonalelemente der Dichtematrix beschreiben, die mit Vielfachen der NMR-Frequenz ($2\omega_n$, $3\omega_n$...) periodisch von der Zeit abhängen. Die Nebendiagonalelemente entsprechen makroskopischen Quermagnetisierungen, die sich auf den Vielfachen der NMR-Frequenz im Prinzip auch nachweisen lassen /98/.

Am Beispiel des neutralen Radikals Perinaphthényl (PNT) mit je einer Gruppe von drei bzw. sechs äquivalenten Protonen wird gezeigt, wie durch Anpassung punktweise berechneter theoretischer ENDOR-Linien an die experimentellen Kurvenformen Relaxationszeiten T_{1e} , T_{2n} , T_{1n} der gelösten Radikale näherungsweise bestimmt werden können. Die Relaxationszeiten erhält man indirekt aus den in der Theorie verwendeten zwei Anpassungsparametern T_e^{-1}/W_e und W_n/W_e und den Meßgrößen B_{MW} , B_{NMR} und T_{2e}^{-1} . Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten ENDOR-Linienformen ist - auch quantitativ - befriedigend. Die Theorie von FREED /20-22/ über das stationäre ENDOR-Experiment wird daher durch die beschriebenen Messungen des Kohärenzeffekts voll bestätigt.

Aus der Betrachtung von Kohärenzeffekten in ENDOR-Spektren kann man noch - neben den Relaxationszeiten - eine weitere wichtige Information über das Radikal erhalten: Die Zahl der Protonen in einer äquivalenten Gruppe beeinflusst sehr stark die ENDOR-Linienform (Bild 12-17). Da man häufig allein aus der Größe der HFS-Konstante in einem Radikal noch nicht die zugehörige Molekülposition bestimmen kann, gibt die Zahl der Protonen einen wichtigen Hinweis zur Zuordnung gemessener HFS-Konstanten zu speziellen Molekülpositionen aus Gründen der Molekülsymmetrie.

Allerdings hängt die Größe des Kohärenzeffekts stark von der Quantenzahl m_I des eingestrahlten EPR-Übergangs ab, über den ja auch der ENDOR-Nachweis erfolgt. In den interessanten ENDOR-Untersuchungen an Radikalen mit völlig aufgelösten EPR-Spektren mittelt man durch die niederfrequente Zeeman-Modulation über alle Linien des EPR-Spektrums, und die beobachtbare ENDOR-Linie zeigt i. a. nur eine beginnende Aufspaltung oder Verbreiterung, weil alle ENDOR-Beiträge von EPR-Linien mit $m_I \neq 0$ bzw. $1/2$ bei den erreichbaren NMR-Feldern von 35 Gauss praktisch keinen Kohärenzeffekt mehr zeigen. ENDOR-Linien von HFS-Konstanten mit nur einem Proton bleiben unter den gleichen Versuchsbedingungen auf jeden Fall scharf, weil keine Mehrquanten-

Übergänge im Kernspinsystem möglich sind. (Es wird dabei vorausgesetzt, daß das MW-Feld nicht so stark ist, daß Kern-Elektron-Zweiquantenübergänge möglich sind.) Man kann also zumindest zwischen den Möglichkeiten "ein Proton" oder "viele Protonen" durch den Kohärenzeffekt unterscheiden. Über eine solche Anwendung des Kohärenzeffekts zur Zuordnung gemessener ENDOR-Linien von Ionen-Radikalen (mit 10 bzw. 11 unterschiedlichen HFS-Konstanten) haben wir bereits berichtet /24/.

VII. Literaturverzeichnis

- /1/ A.L.CEDEREQUIST Thesis, Washington Univ. (1963)
- /2/ J.S.HYDE u. A.H.MAKI J. Chem. Phys. 40, 3117 (1964)
- /3/ J.S.HYDE J. Chem. Phys. 43, 1806 (1965)
- /4/ J.S.HYDE, R.BRESLOW u. J. Am. Chem. Soc. 88, 4763 (1966)
C.deBOER
- /5/ J.S.HYDE in: Magn. Res. in Biological
Systems, A.EHRENBERG et al. Ed.,
Pergamon Press, Oxford (1967)
- /6/ J.S.HYDE J. Phys. Chem. 71, 68 (1967)
- /7/ J.S.HYDE, G.H.RIST u. J. Phys. Chem. 72, 4269 (1968)
L.E.G.ERIKSSON
- /8/ A.H.MAKI, R.D.ALLENDOERFER, J. Am. Chem. Soc. 90, 4225 (1968)
J.C.DANNER u. R.T.KEYS
- /9/ C.STEELINK, J.D.FITZPATRICK
L.D.KISPERT u. J.S.HYDE J. Am. Chem. Soc. 90, 4354 (1968)
- /10/ L.D.KISPERT, J.S.HYDE, J. Phys. Chem. 72, 4276 (1968)
C.deBOER, D.La FOLLETTE u.
R.BRESLOW
- /11/ R.D.ALLENDOERFER u. J. Am. Chem. Soc. 91, 1088 (1969)
A.H.MAKI
- /12/ H.D.BRAUER, H.STIEGER, Mol. Phys. 17, 457 (1969)
J.S.HYDE, L.D.KISPERT u.
G.R.LUCKHURST
- /13/ R.F.ADAMS u. N.M.ATHERTON Mol. Phys. 17, 673 (1969)
- /14/ M.R.DAS, H.D.CONNOR, J. Am. Chem. Soc. 92, 2258 (1970)
D.S.LENIART u. J.H.FREED
- /15/ A.LAGENDIJK, N.F.M.TROMP, Chem. Phys. Lett. 6, 152 (1970)
M.GLASBEEK u. J.D.W.vanVOORST

- /16/ D.S.LENIART, J.C.VENDRINE Chem. Phys. Lett. 6, 637 (1970)
u. J.S.HYDE
- /17/ K.MÖBIUS, H.vanWILLIGEN Mol. Phys. 20, 289 (1971)
u. A.H.MAKI
- /18/ R.D.ALLENDOERFER, u. J. Magn. Res. 3, 396 (1970)
A.H.MAKI
- /19/ R.BIEHL, K.P.DINSE u. Chem. Phys. Lett. 10, 605 (1971)
K.MÖBIUS
- /20/ J.H.FREED J. Chem. Phys. 43, 2312 (1965)
- /21/ J.H.FREED J. Phys. Chem. 71, 38 (1967)
- /22/ J.H.FREED, D.S.LENIART J. Chem. Phys. 47, 2762 (1967)
u. J.S.HYDE
- /23/ N.M.ATHERTON, Chem. Phys. Lett. 8, 187 (1971)
A.J.BLACKHURST u. I.P.COOK
- /24/ K.P.DINSE, R.BIEHL, J. Magn. Res. im Druck
K.MÖBIUS u. M.PLATO
- /25/ K.P.DINSE, R.BIEHL, Chem. Phys. Lett. im Druck
K.MÖBIUS u. H.HAUSTEIN
- /26/ G.FEHER Phys. Rev. 103, 834 (1956)
- /27/ H.SEIDEL Z. Physik 165, 239 (1961)
- /28/ A.ABRAGAM The Principles of Nuclear Magnetism,
Clarendon Press, Oxford (1961),
S. 44 ff, 264 ff
- /29/ A.ABRAGAM u. B.BLEANEY EPR of Transition Ions, Clarendon
Press, Oxford (1970), S. 244
- /30/ J.S.HYDE, T.ASTLIND, Rev. Sci. Instr. 41, 1598 (1970)
L.E.G.ERIKSSON u.
A.EHRENBERG

- /31/ Z.USMANI u. J.F.REICHERT Phys. Rev. 180, 482 (1969)
- /32/ I.M.BROWN, D.J.SLOOP u. Phys. Rev. Lett. 22, 324 (1969)
D.P.AMES
- /33/ I.M.BROWN u. D.J.SLOOP Rev. Sci. Instr. 41, 1774 (1970)
- /34/ S.GESCHWIND in: Hyperfine Interactions,
A.J.FREEMAN u.R.B.FRANKEL Ed.,
Academic Press, N. Y. (1967)
- /35/ J.W.WELLS J. Chem. Phys. 52, 4062 (1969)
- /36/ C.A.HUTCHISON Jr. u. J. Chem. Phys. 51, 3327 (1969)
B.E.KOHLER
- /37/ P.EHRET u. H.C.WOLF Z. Naturf. 23a, 1740 (1968)
- /38/ R.D.ALLENDOERFER u. Mol. Phys. 20, 569 (1971)
J.H.ENGELMANN
- /39/ R.D.ALLENDOERFER u. J. Phys. Chem. 75, 2765 (1971)
D.E.EUSTACE
- /40/ C.P.POOLE Electron Spin Resonance, Inter-
science Publ., N. Y. (1967)
- /41/ R.J.COOK J. Sci. Instr. 43, 548 (1966)
- /42/ H.SEIDEL Z. Physik 165, 218 (1961)
- /43/ I.G.CASTNER u. A.M.DOYLE Rev. Sci. Instr. 39, 1090 (1968)
- /44/ J.H.FREED u. G.K.FRAENKEL J. Chem. Phys. 39, 326 (1963)
- /45/ J.GENDELL, J.H.FREED u. J. Chem. Phys. 41, 949 (1964)
G.K.FRAENKEL
- /46/ R.KUBO u. K.TOMITA J. Phys. Soc. Jap. 2, 888 (1954)
- /47/ D.KIVELSON J. Chem. Phys. 27, 1087 (1957) u.
33, 1094 (1960)
- /48/ R.WILSON u. D.KIVELSON J. Chem. Phys. 44, 154 (1966)
- /49/ P.W.ATKINS u. D.KIVELSON J. Chem. Phys. 44, 169 (1966)
- /50/ F.BLOCH Phys. Rev. 102, 104 (1956)

- /51/ Y.AYANT J. Phys. Radium 16, 411 (1955)
- /52/ A.G.REDFIELD IBM J. Res. Dev. 1, 19 (1957)
- /53/ R.G.KOOSER, W.V.VOLLAND J. Chem. Phys. 50, 5243 (1969)
u. J.H.FREED
- /54/ M.P.EASTMAN, R.G.KOOSER, J. Chem. Phys. 51, 2690 (1969)
M.R.DAS u. J.H.FREED
- /55/ M.P.EASTMAN, G.V.BRUNO J. Chem. Phys. 52, 2511 (1970)
u. J.H. FREED
- /56/ N.BLOEMBERGEN, E.M.PURCELL Phys. Rev. 73, 679 (1948)
u. R.V.POUND
- /57/ B.VENKATARAMAN u. J. Am. Chem. Soc. 77, 2707 (1955)
G.K.FRAENKEL
- /58/ A.G.REDFIELD in: Advances in Magnetic Resonance I,
J.S.WAUGH Ed., Academic Press,
N. Y. (1965)
- /59/ M.KAPLAN, J.R.BOLTON J. Chem. Phys. 42, 955 (1965)
u. G.K.FRAENKEL
- /60/ M.K.AKU u. C.S.JOHNSON J. Chem. Phys. 50, 632 (1969)
- /61/ J.SUBRAMANIAN u. J. Chem. Phys. 48, 3757 (1968)
P.T.NARASIMHAN
- /62/ J.R.BOLTON u. A.CARRINGTON Mol. Phys. 5, 161 (1962)
- /63/ J.H.FREED u. G.K.FRAENKEL J. Chem. Phys. 40, 1815 (1964)
- /64/ J.H.FREED u. G.K.FRAENKEL J. Chem. Phys. 41, 699 (1964)
- /65/ H.SILLESU u. D.KIVELSON J. Chem. Phys. 48, 3493 (1968)
- /66/ H.S.GUTOWSKY, D.W.McCALL J. Chem. Phys. 21, 279 (1953)
u. C.P.SLICHTER
- /67/ H.M.McCONNELL J. Chem. Phys. 28, 430 (1958)
- /68/ H.S.GUTOWSKY u. C.H.HOLM J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956)
- /69/ G.GOLDE, K.MÖBIUS u. Z. Naturf. 24a, 1214 (1969)
W.KAMINSKI

- /70/ J.H.FREED J. Chem. Phys. 49, 376 (1968)
- /71/ J.H.FREED J. Chem. Phys. 50, 2271 (1969)
- /72/ A.HUDSON u. G.R.LUCKHURST Chem. Rev. 69, 191 (1969)
- /73/ L.D.LANDAU u. E.M.LIFSCHITZ Lehrbuch der Theoretischen Physik III, Akademie-Verlag, Berlin (1967), S.273
- /74/ Ref. 28, S. 516
- /75/ G.K.FRAENKEL J. Chem. Phys. 42, 4275 (1965)
- /76/ G.K.FRAENKEL J. Phys. Chem. 71, 139 (1967)
- /77/ Ref. 28, S. 22
- /78/ Ref. 28, S.524
- /79/ R.ZURMÜHL Matrizen, Springer, Berlin (1964) S. 38
- /80/ H.M.McCONNELL u. J.STRATHDEE Mol. Phys. 2, 129 (1959)
- /81/ D.KIVELSON, M.G.KIVELSON u. I. OPPENHEIM J. Chem. Phys. 52, 1810 (1970)
- /82/ R.BRÄNDLE, G.J.KRÜGER u. W.MÜLLER-WARMUTH Z. Naturf. 25a, 1 (1970)
- /83/ P.S.HUBBARD Phys. Rev. 131, 1155 (1963)
- /84/ L.BURLAMACCHI u. M.ROMANELLI Chem. Phys. Lett. 10, 59 (1971)
- /85/ J.S.HYDE private Mitteilung
- /86/ P.PINCUS Sol. State Comm. 6, 839 (1969)
- /87/ J.W.DOANE u. D.L.JOHNSON Chem. Phys. Lett. 6, 291 (1970)
- /88/ R.Y.DONG, W.F.FORBES u. J.M. INTAR J. Chem. Phys. 53, 145 (1971)
- /89/ S.H.GLARUM u. J.H.MARSHALL J. Chem. Phys. 46, 55 (1967)

- /90/ G.R.LUCKHURST in: Liquid Crystalline Systems,
G.W.GRAY u. P.A.WINSOR Ed., im Druck
- /91/ M.R.DAS, S.B.WAGNER u. J. Chem. Phys. 52, 5404 (1970)
J.H.FREED
- /92/ R.STEINSTRÄSSER Chemiker Zeit. 95, 661 (1971)
- /93/ S.A.BROOKS, G.R.LUCKHURST Chem. Phys. Lett. 11, 159 (1971)
u. G.F. PEDULLI
- /94/ L.C.SNYDER u. T.AMOS J. Chem. Phys. 42, 3670 (1965)
- /95/ J.SUBRAMANIAN, IV. Intern. Symp. on Magn. Resonance,
M.S.GOPINATHAN Israel (1971)
u. P.T.NARASIMHAN
- /96/ J.A.POPLE u. Aproximate Molecular Orbital
D.L.BEVERIDGE Theory, McGraw-Hill, N. Y. (1970)
- /97/ Ref. 28, S. 526
- /98/ R.BOSCAINO, I.CICCARELLO, Phys. Rev. B 3, 2675 (1971)
C.CUSUMANO u.
M.W.P.STRANDBERG

Diese Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin in den Jahren 1968 - 1971 angefertigt, und von Herrn Prof. K. Möbius durch zahlreiche Diskussionen und kritische Hinweise gefördert.

Beim Aufbau der Apparatur war die tatkräftige Unterstützung durch Herrn Dipl.-Phys. R. Biehl von großem Wert.

Herrn Dr. M. Plato danke ich für das Programm zur Berechnung der ENDOR-Linien.

Auch allen anderen Institutsmitgliedern möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft danke ich für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Berlin, im November 1971

Lebenslauf

Am 26.12.1942 wurde ich, Klaus-Peter Dinse, als Sohn des Regierungsrats Klaus Dinse und seiner Ehefrau Gerda, geb. Geißler, in Berlin geboren.

Von April 1949 bis Juni 1951 und von Juli 1951 bis März 1953 besuchte ich die Volksschule in Hofheim/Ts. bzw. in Rüdesheim. Anschließend besuchte ich das Gymnasium in Geisenheim, wo ich im Februar 1961 die Reifeprüfung bestand. Von April 1961 bis September 1962 leistete ich meinen Bundeswehr-Grundwehrdienst ab.

Mit dem Wintersemester 1962/63 begann ich mein Physikstudium an der Freien Universität Berlin. Die Diplom-Vorprüfung bestand ich im Mai 1965. Ab April 1966 fertigte ich unter der Leitung der Herren Prof. R. Honerjäger und Dr. K. Möbius meine Diplomarbeit: "EPR-Untersuchung an elektrolytisch erzeugten SO_2^- -Radikationen" an. Die Diplomprüfung bestand ich im Dezember 1967.

Von Herbst 1966 bis März 1968 betreute ich als wiss. Hilfsassistent Studenten im physikalischen Fortgeschrittenenpraktikum. Seit April 1968 bin ich wissenschaftlicher Assistent.

Meine Hochschullehrer waren: Behrendt, Broser, Dinghas, Eichler, Fuchs, Funk, Gnichtel, Grottemeyer, Honerjäger, Jahr, Lassen, Lautsch, Lindenberger, Meschkowski, Pachale, Päsler, Penzlin, Ringel, Schenk, Schultz, Stöhr, Theis, Vetter und Wilking.

Berlin, im November 1971

